

**JP 60-233649**

Answer 1:

**Bibliographic Information**

**Silver halide color photographic photosensitive materials.** Ichijima, Yasushi; Ono, Mitsunori; Sasaki, Noboru. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1985), 27 pp. CODEN: JKXXAF JP 60233649 A2 19851120 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 84-90437 19840507. Priority: . CAN 104:196909 AN 1986:196909 CAPLUS (Copyright (C) 2006 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 60233649	A2	19851120	JP 1984-90437	19840507

Priority Application

JP 1984-90437 19840507

**Abstract**

The claimed colorphotog. photosensitive materials contain a compd. of the formula I (R = group released during reaction with an oxidized developing agent; Z = a linkage which releases a group contg. Z1 after the releasing of the group R; Z1 = O, S; A = 4- to 7-membered ring; X = N, O, S; B = heterocyclic ring having photog. useful compd. moiety). the compds. I releases photog. useful compd. (such as development inhibitor) with excellent timing, and hence the colorphotog. material exhibit good image sharpness, granularity, and color tone reproducibility. The photog. materials also show excellent storage stability.

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭60-233649

⑫ Int.Cl. 4

G 03 C 7/30

識別記号

庁内整理番号

6771-2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全27頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特願 昭59-90437

⑯ 出願 昭59(1984)5月7日

⑰ 発明者 市嶋 靖司 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
 ⑱ 発明者 小野 光則 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
 ⑲ 発明者 佐々木 登 南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内  
 ⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社 南足柄市中沼210番地  
 会社

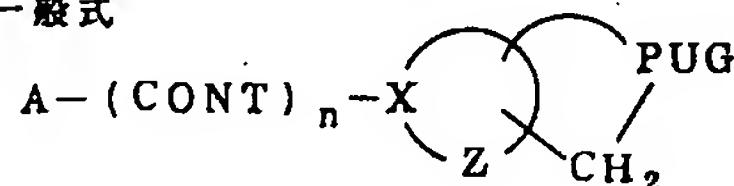
## 明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式で表わされる化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式



式中、Aは現像主塗酸化体と反応した後、Aを除く基を放出する有機残基を表わし、CONTは、Aより開裂した後X以下の基を放出することができる基を表わし、Xは酸素原子またはイオウ原子を表わし、Zは不飽和の4員環ないし7員環を形成する原子団を表わし、PUGはヘテロ原子（酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子から選ばれる）を含みそのヘテロ原子を介してメチレンと結合し、その結合が開裂した時写真作用の現われる原子団を表わし、nは0または1を表わす。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、写真性有用基を現像処理中に利用可能にすることができる新規な化合物を含有するカラー写真感光材料に関するものである。

## (従来の技術)

ハロゲン化銀カラー写真材料を発色現像することにより、酸化された芳香族一級アミン系カラー現像主薬とカプラーとが反応してインドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチソ、フェノキサシン、フェナジンおよびそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは知られている。この方式においては通常色再現には減色法が使われ、青、緑、および赤に選択的に感光するハロゲン化銀乳剤とそれぞれ余色関係にあるイエロー、マゼンタ、およびシアンの色画像形成剤とが使用される。イエロー色画像を形成するためには、例えはアシルアセトアニリド、またはジベンゾイルメタン系カプラーが使われ、マゼンタ色画像を形成するためには主としてピラゾロン、ピラ

ゾロベンズイミダゾール、シアノアセトフェノンまたはインダゾロン系カプラーが使われ、シアン色画像を形成するためには主としてフェノール系カプラー、例えばフェノール類およびナフトール類が使われる。

さて、従来より、カプラーは色素像を形成するために用いられるだけでなく、写真性有用基を放出する目的で用いられることが知られている。例えば米国特許第3,227,554号、同3,148,062号およびJournal of the American Chemical Society 第72巻(1950年)1533頁などに、カップリング位置より現像抑制剤または色素を放出するカプラーが記載されている。

また、米国特許第3,705,801号は、現像主薬酸化体とカプラーとの反応後にカップリング位置から漂白抑制剤を放出することのできるカプラーを開示している。さらに最近では特開昭57-150845号は、現像主薬酸化体とカプラーとの反応後にカップリング位置からカブラセ剤

号において、公開されている。このカプラーは写真性有用基をカップリング位に直接結合した型のカプラーに比べてカップリング速度の増加が認められる程度の性能を有する。しかしながら写真性有用基を乳剤中に拡散する程度が少なく写真性能はまだ改良の必要があつた。さらに、タイミング基を有する公知のカプラーはフィルムに塗布した後のフィルム保存時の安定性に問題があり分解により機能を低下するかもしくは感度させたりカブリを増大させるなどの欠点があつた。

本発明の目的は、上記の問題点を解決することにある。すなわち、化学的に安定であり且ましい速度で写真性有用基を放出することができ、放出された写真性有用基の作用範囲を効果的な範囲にコントロールすることができる新規な化合物を用いることにより、貯蔵安定性に優れ、鮮銳度、粒状性もしくは色再現性などの画質に優れ、もしくは高感度なカラー写真感光材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

を放出するカプラーを開示している。

また、従来より、色素を生成しないが現像主薬酸化体と反応することにより写真性有用基を放出する化合物も知られている。たとえば米国特許第3,930,863号は現像抑制剤を放出するハイドロキノンを開示している。

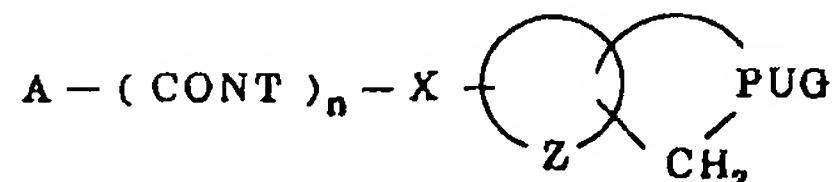
上記の明細書などより周知の如く、写真性有用基を放出する化合物はそれぞれ色再現性の向上、粒状性の改良、鮮銳度の向上、もしくは感度の増加などの目的のために用いられる。

(発明が解決しようとする問題点)

写真性有用基を放出する化合物ではその写真性有用基の写真作用を調整する以上に、それを放出する速度および乳剤中に拡散する程度を調整する技術が重要であることは当業界において常識である。また放出された現像抑制剤の拡散性が大きい程鮮銳度が大きいことも特願昭57-146713で開示されている。このような技術の一つとして、タイミング基を有する写真性有用基を放出するカプラーの例が米国特許第4,248,962

本発明の目的は、次の一般式(I)によつて表わされる化合物を含有することを特徴とするカラーラ写真感光材料によつて達成された。

一般式(I)



式中、Aは現像主薬酸化体と反応した後、Aを除く基を放出する有機残基を表わし、CONTは、Aより開裂した後X以下の基を放出することができる基を表わし、Xは酸素原子またはイオウ原子を表わし、Zは不飽和の4員環ないし7員環を形成する原子団を表わし、PUGはヘテロ原子(酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子から選ばれる)を含みそのヘテロ原子を介してメチレンと結合し、その結合が開裂した時写真作用の現われる原子団を表わし、nは0または1を表わす。

一般式(I)においてAで表わされる好ましい基はカプラー残基である。

Aがイエロー色画像形成カプラー残基を表わすとき好ましくはピバロイルアセトアニリド型、ベンゾイルアセトアニリド型、マロンジエステル型、マロンジアミド型、ジベンゾイルメタン型、ベンゾチアゾリルアセトアミド型、マロンエステルモノアミド型、ベンゾチアゾリルアセテート型、ベンズオキサゾリルアセトアミド型、ベンズオキサゾリルアセテート型、ベンズイミダゾリルアセトアミド型もしくはベンズイミダゾリルアセテート型のカプラー残基、米国特許3,841,880号に含まれるヘテロ環置換アセトアミドもしくはヘテロ環置換アセテートから導かれるカプラー残基又は米国特許3,770,446号、英国特許1,459,171号、西獨特許(OLS)2,503,099号、日本国公開特許50-139,738号もしくはリサーチディスクロージャー/5737号に記載のアシルアセトアミド類から導かれるカプラー残基又は、米国特許4,046,574号に記載のヘテロ環型カプラー残基などが挙げられる。

Aがマゼンタ色画像形成カプラー残基を表わすとき好ましくは2-オキソ-2-ピラゾリン型、ピラゾロベンズイミダゾール型、ピラゾロトリアゾール型、シアノアセトフェノン型、ピラゾロイミダゾール型もしくは西獨公開特許(OLS)第3,121,955号に記載のN-ヘテロ環置換アシルアセトアミド型カプラー残基などが挙げられる。

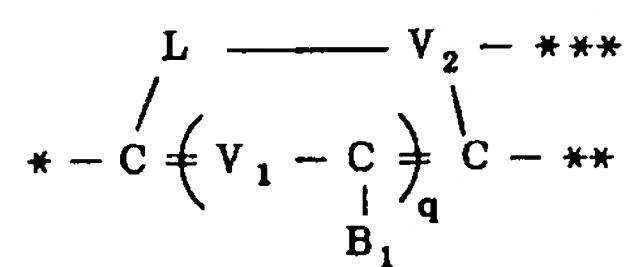
Aがシアン色画像形成カプラー残基を表わすとき好ましくはフェノール核、またはローナフトール核を有するカプラー残基が挙げられる。

Aが実質的に色素を形成しないカプラー残基を表わすとき、この型のカプラー残基としてはインダノン型、アセトフェノン型のカプラー残基などが挙げられ、具体的には米国特許4,032,213号、同4,088,491号、同3,632,345号、同3,958,993号、同3,961,959号、同4,046,574号、または同3,938,996号などに記載されているものである。

一般式(I)においてCONTで表わされる連結基はコントロール基を意味するものでありカップリング速度の調節もしくはCONTに連結する基の拡散性を調節する目的で用いるものである。本発明では目的に応じてCONTを用いても用いなくてもよい。CONTで表わされる連結基としては米国特許第4,248,962号、特開昭57-56837号等に記載のようにカップリング反応によりAより離脱して後分子内置換反応により現像抑制剤を離脱するもの、英国特許2,072,363号、特開昭57-154234号、同57-188035号等のように共役系を介した電子移動により写真性有用基を離脱するもの、特開昭57-111536号のように芳香族第一級アミン現像薬の酸化体とのカップリング反応により写真性有用基を離脱しうるカップリング成分であるもの等を挙げることができる。さらにCONTで表わされる連結基は米国特許第4,146,396号に記載のあるメチレンオキシ基であつてもよい。

一般式(I)において乙で表わされる環状構造の原子団は好ましくは下記一般式(乙-1)で表わされるものである。

一般式(乙-1)



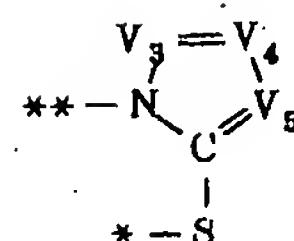
式中、星(\*)印で表わされる結合手は

$A - (CONT)_n - X$ の結合する位置を表わし、二ツ星(\*\*)印で表わされる結合手はメチレンの結合する位置を表わし、三ツ星(\*\*\*)印で表わされる結合手はPUGの結合する位置を表わす。式中、 $V_1$ で表わされる基はC-B<sub>2</sub>もしくは留基原子を表わし、 $V_2$ で表わされる基は留基原子もしくは炭素原子を表わし、Lで表わされる基は環状構造を形成するための有機残基もしくは単結合を表わす。ただし $V_2$ が炭素原子を表わすときは単結合ではなく $V_2$ とLとの結合は二重結合に

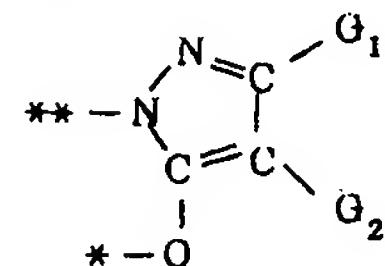
より連結する。さらに、式中、 $B_1$  および  $B_2$  は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルコキカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、スルフアモイル基、カルボキシル基、もしくはアルキルチオ基を表わす。 $\eta$  は 0 もしくは 1 である。 $Z$  で表わされる環状構造の原子団は好ましくは基本骨核として下記の例を挙げることができる。ベンゼン、ナフタレン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、1,2,4-トリアゾール、インドール、などである。

一般式 (I)において PUG で表わされる原子団はメチレンとの結合が開裂後、現像抑制作用、現像促進作用、現像主導酸化体を捕獲する作用、などの写真作用を表わすものである。好ましい PUG の例としては下記の一般式で表わされる。

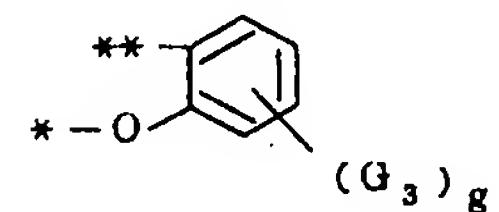
## 一般式 (P-1)



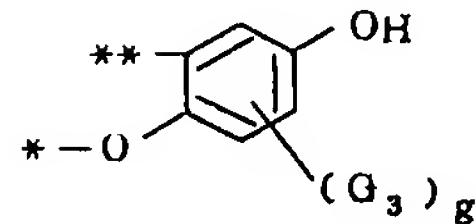
## 一般式 (P-2)



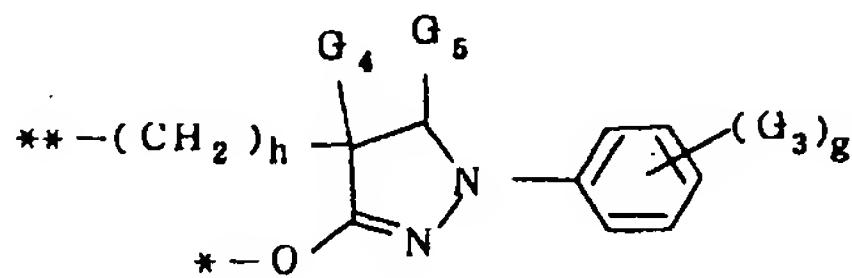
## 一般式 (P-3)



## 一般式 (P-4)



## 一般式 (P-5)



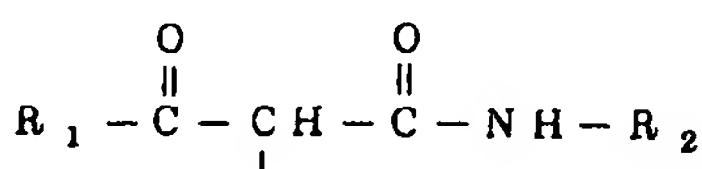
式中、星(\*)印で表わされる結合手はメチレンと結合する位置を表わし、二ツ星(\*\*)印で表わされる結合手は Z で表わされる原子団と結合する位置を表わす。

式中、 $V_3$ 、 $V_4$  および  $V_5$  は窒素原子、 $CH$  もしくは  $C-G_3$  を表わす。 $G_1$  はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アシルアミノ基もしくはアニリノ基を表わす。 $G_2$  は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ヘテロ環チオ基、トリアゾリル

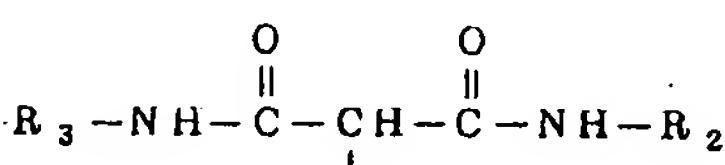
基、ハロゲン原子またはベンゾトリアゾリル基を表わす。 $G_3$  はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基、ウレイド基、アルコキカルボニル基、アルキルチオ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、ニトロ基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、シアノ基、カルバモイル基、スルフアモイル基もしくはヒドロキシル基を表わす。 $G_4$  および  $G_5$  はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、もしくはアリール基を表わす。 $g$  は 0、1 もしくは 2 を表わし、 $h$  は 0、1 もしくは 2 を表わす。 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$ 、 $G_4$  および  $G_5$  がアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基の部分を含むときは、これらの基は炭素数 1 ~ 10 個、好ましくは 1 ~ 5 個であり、置換または無置換のいずれであつてもよい。また、 $G_1$ 、 $G_2$ 、 $G_3$  および  $G_5$  がアリール基の部分を含むときはアリール基は置換または無置換のフェニル基が好ましい例である。

さらに、本発明が特に効果を發揮するのは、一般式(I)においてAが下記一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)、(XI)または(XII)で表わされるカプラー-残基であるときである。これらのカプラーはカップリング速度が大きく好ましい。

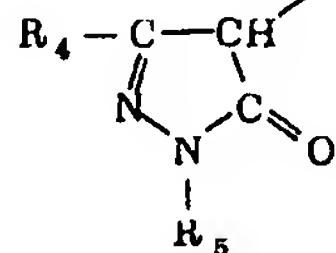
一般式(II)



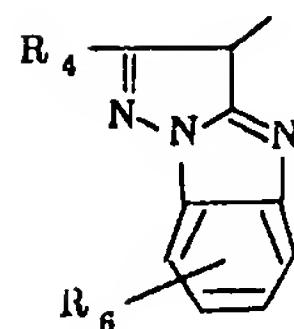
一般式(III)



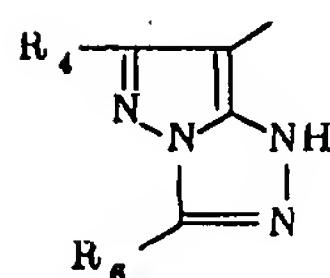
一般式(IV)



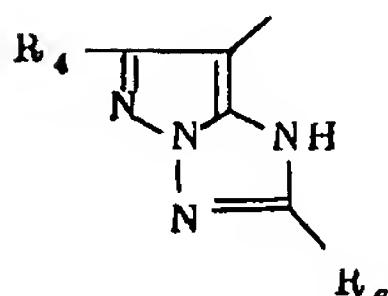
一般式(V)



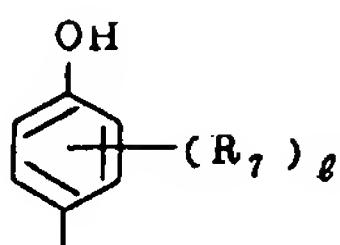
一般式(VI)



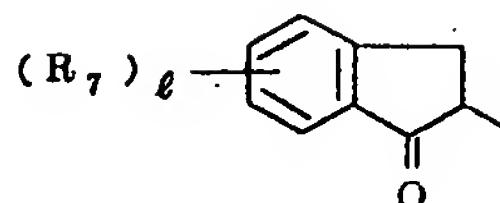
一般式(VII)



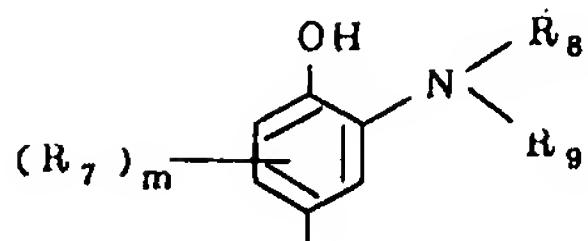
一般式(VIII)



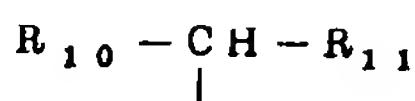
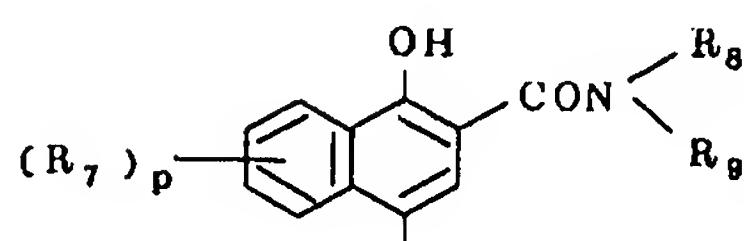
一般式(XI)



一般式(X)



一般式(X)



上式においてカップリング位より派生している自由結合手は、カップリング離脱基の結合位置を表わす。上式において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub> または R<sub>11</sub> が耐塗散基を含む場合、それは炭素数の総数が8～32、好ましくは10～22になるよう選択され、それ以外の場合、炭素数の総数は15以下が好ましい。

次に前記一般式(II)～(XII)のR<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>、s、mおよびpについて説明する。

式中、 $R_1$  は脂肪族基、芳香族基、アルコキシ基またはヘテロ環基を、 $R_2$  および $R_3$  は各々芳香族基または複素環基を表わす。

式中、 $R_1$  で表わされる脂肪族基は好ましくは炭素数 1 ~ 22 で、置換もしくは無置換、鎖状もしくは環状、いずれであつてもよい。アルキル基への好ましい置換基はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ハロゲン原子等でこれらはそれ自体更に置換基をもつていてよい。 $R_1$  として有用な脂肪族基の具体的な例は、次のようなものである：イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソアミル基、tert-アミル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1-ジエチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、2-メトキシソプロピル基、2-フェノキシソプロピル基、2-p-tert-ブチルフェノキシソプロピル基、 $\alpha$ -アミノイソプロピル基、 $\alpha$ -(ジエチルアミノ)イソプロピル基、 $\alpha$ -(サクシンイミ

ド)イソプロピル基、 $\alpha$ -(フタルイミド)イソプロピル基、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンアミド)イソプロピル基などである。

$R_1$ 、 $R_2$  または $R_3$  が芳香族基（特にフェニル基）をあらわす場合、芳香族基は置換されてもよい。フェニル基などの芳香族基は炭素数 3 以下の中のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、脂肪族アミド基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルウレート基、アルキル置換サクシンイミド基などで置換されてよく、この場合アルキル基は鎖中にフェニレンなど芳香族基が介在してもよい。フェニル基はまたアリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルバモイル基、アリールアミド基、アリールスルファモイル基、アリールスルホンアミド基、アリールウレート基などで置換されてもよく、これらの置換基のアリール基の部分はさらに炭素数の合計が 1 ~ 22 の一つ以上のアルキル基で置換されてもよい。

$R_1$ 、 $R_2$  または $R_3$  であらわされるフェニル基はさらに、炭素数 1 ~ 6 の低級アルキル基で置換されたものも含むアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基またはハロゲン原子で置換されてよい。

また $R_1$ 、 $R_2$  または $R_3$  は、フェニル基が他の環を縮合した置換基、例えばナフチル基、キノリル基、インキノリル基、クロマニル基、クマニル基、テトラヒドronafチル基等を表わしてもよい。これらの置換基はそれ自体さらに置換基を有してもよい。

$R_1$  がアルコキシ基をあらわす場合、そのアルキル部分は、炭素数 1 から 32 、好ましくは 1 ~ 22 の直鎖ないし分岐鎖のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヘキシル、ドデシル基など）、アルケニル基（例えばアリル基など）、環状アルキル基（例えばシクロベンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基など）、アラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル基など）、環状アルケニル基（例えばシクロベンテニル、シクロヘキセニル基など）を表わし、これらはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ

けるアシル基のカルボニル基の炭素原子又はアミド基の留素原子と結合する。このような複素環としてはチオフエン、フラン、ピラン、ピロール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、イントリジン、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、トリアジン、チアジアジン、オキサジンなどがその例である。これらはさらに環上に置換基を有してもよい。

一般式 (IV)において $R_5$  は、炭素数 1 から 32 好ましくは 1 から 22 の直鎖ないし分岐鎖のアルキル基（例えばメチル、イソプロピル、tert-ブチル、ヘキシル、ドデシル基など）、アルケニル基（例えばアリル基など）、環状アルキル基（例えばシクロベンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基など）、アラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル基など）、環状アルケニル基（例えばシクロベンテニル、シクロヘキセニル基など）を表わし、これらはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルキルチオ

カルボニル基、アリールチオカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホ基、スルフアモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、チオウレタン基、スルホニアミド基、複素環基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基などで置換されていてよい。

更にR<sub>5</sub>は、アリール基（例えばフェニル基、α-ないしはβ-ナフチル基など）を表わしてもよい。アリール基は1個以上の置換基を有してもよく、置換基としてたとえばアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラルキル基、環状アルケニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリー

ルオキシカルボニル基、スルホ基、スルフアモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホニアミド基、複素環基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基などを有してよい。R<sub>5</sub>としてより好ましいのは、オルト位の少くとも1個がアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などによつて置換されているフェニルで、これはフィルム膜中に残存するカプラーの光や熱による呈色が少なくて有用である。

更にR<sub>5</sub>は、複素環基（例えばヘテロ原子として窒素原子、酸素原子、イオウ原子を含む5員または6員環の複素環、縮合複素環基で、ピリジル基、キノリル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ナフトオキサゾリル基など）、前記のアリール基について列挙

した置換基によつて置換された複素環基、脂肪族または芳香族アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルチオカルバモイル基またはアリールチオカルバモイル基を表わしてもよい。

式中R<sub>4</sub>は水素原子、炭素数1から32、好ましくは1から22の直鎖ないしは分岐鎖のアルキル、アルケニル、環状アルキル、アラルキル、環状アルケニル基（これらの基は前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい）、アリール基および複素環基（これらは前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ステアリルオキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基など）、アラルキルオキシカルボニル基（例えばベンジルオキシカルボニル基など）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、ヘクタデシルオキシ

基など）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、トリルオキシ基など）、アルキルチオ基（例えばエチルチオ基、ドデシルチオ基など）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、β-ナフチルチオ基など）、ガルボキシル基、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、3-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)アセタミド）ベンズアミド基など）、ジアシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基（例えばN-メチルプロピオンアミド基など）、N-アリールアシルアミノ基（例えばN-フェニルアセトアミド基など）、ウレイド基（例えばウレイド、N-アリールウレイド、N-アルキルウレイド基など）、ウレタン基、チオウレタン基、アリールアミノ基（例えばフェニルアミノ、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、N-アセチルアニリノ基、ユーロロローナ-テトラデカンアミドアニリノ基など）、アルキルアミノ基（例えばローブチルアミノ基、メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基など）、シクロアミノ基（例えばビペリジノ基、ピロリジ

ノ基など)、複素環アミノ基(例えば4-ピリジルアミノ基、2-ベンゾオキサゾリルアミノ基など)、アルキルカルボニル基(例えばメチルカルボニル基など)、アリールカルボニル基(例えばフェニルカルボニル基など)、スルホンアミド基(例えばアルキルスルホンアミド基など)、カルバモイル基(例えばエチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、N-メチルフェニルカルバモイル、N-フェニルカルバモイルなど)、スルファモイル基(例えばN-アルキルスルファモイル、N,N-ジアルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル基、N,N-ジアリールスルファモイル基など)、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、およびスルホ基のいずれかを表わす。

式中R<sub>6</sub>は、水素原子または炭素数1から32、好ましくは1から22の直鎖ないしは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、環状アルキル基、アラ

ルキル基、もしくは環状アルケニル基を表わし、これらは前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

またR<sub>6</sub>はアリール基もしくは複素環基を表わしてもよく、これらは前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

またR<sub>6</sub>は、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、スルホ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、ウレイド基、ウレタン基、スルホンアミド基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アニリノ基、N-アリールアニリノ基、N-アルキルアニリノ基、N-アシルアニリノ基、ヒドロキシ基又はメルカプト基を表わしてもよい。

R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>は各々通常の4当量型フェノールもしくはα-ナフトールカプラーにおいて

て用いられる基を表わし、具体的にはR<sub>7</sub>としては水素原子、ハロゲン原子、アルコキシカルボニルアミノ基、脂肪族炭化水素残基、N-アリールウレイド基、アシルアミノ基、-O-R<sub>12</sub>または-S-R<sub>12</sub>(但し、R<sub>12</sub>は脂肪族炭化水素残基)が挙げられ、同一分子内に2個以上のR<sub>7</sub>が存在する場合には2個以上のR<sub>7</sub>は異なる基であつてもよく、脂肪族炭化水素残基は置換基を有しているものを含む。

またこれらの置換基がアリール基を含む場合、アリール基は前記R<sub>5</sub>について列挙した置換基を有してもよい。

R<sub>8</sub>およびR<sub>9</sub>としては脂肪族炭化水素残基、アリール基及びヘテロ環残基から選択される基を挙げることができ、あるいはこれらの一方は水素原子であつてもよく、またこれらの基に置換基を有しているものを含む。またR<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>は共同して含鹽素ヘテロ環核を形成してもよい。

そして脂肪族炭化水素残基としては飽和のもの不飽和のもののいずれでもよく、また直鎖のもの、

分岐のもの、環状のもののいずれでもよい。そして好ましくはアルキル基(例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、トーブチル、イソブチル、ドデシル、オクタデシル、シクロブチル、シクロヘキシル等の各基)、アルケニル基(例えばアリル、オクテニル等の各基)である。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等があり、またヘテロ環残基としてはピリジニル、キノリル、チエニル、ピベリジル、イミダゾリル等の各基が代表的である。これら脂肪族炭化水素残基、アリール基およびヘテロ環残基に導入される置換基としてはハロゲン原子、ニトロ、ヒドロキシ、カルボキシル、アミノ、置換アミノ、スルホ、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロ環、アルコキシ、アリールオキシ、アリールチオ、アリールアゾ、アシルアミノ、カルバモイル、エステル、アシル、アシルオキシ、スルホンアミド、スルファモイル、スルホニル、モルホリノ等の各基が挙げられる。

*n*は1～4の整数、*m*は1～3の整数、*p*は1

～5の整数を表わす。

$R_{10}$  はアリールカルボニル基、炭素数2～32好ましくは2～22のアルカノイル基、アリールカルバモイル基、炭素数2～32好ましくは2～22のアルカンカルバモイル基、炭素数1～32好ましくは1～22のアルコキシカルボニル基もしくは、アリールオキシカルボニル基を表わし、これらは置換基を有してもよく置換基としてはアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルキルスルファモイル基、アルキルスルホンアミド基、アルキルサクシンイミド基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシル基、ニトリル基、アルキル基もしくはアリール基などである。

$R_{11}$  はアリールカルボニル基、炭素数2～32好ましくは2～22のアルカノイル基、アリールカルバモイル基、炭素数2～32好ましくは2～22のアルカンカルバモイル基、炭素数1～32好ましくは1～22のアルコキシカルボニル基もしくはアリールオキシカルボニル基、炭素数1～32好ましくは1～22のアルキルスルホニル基、

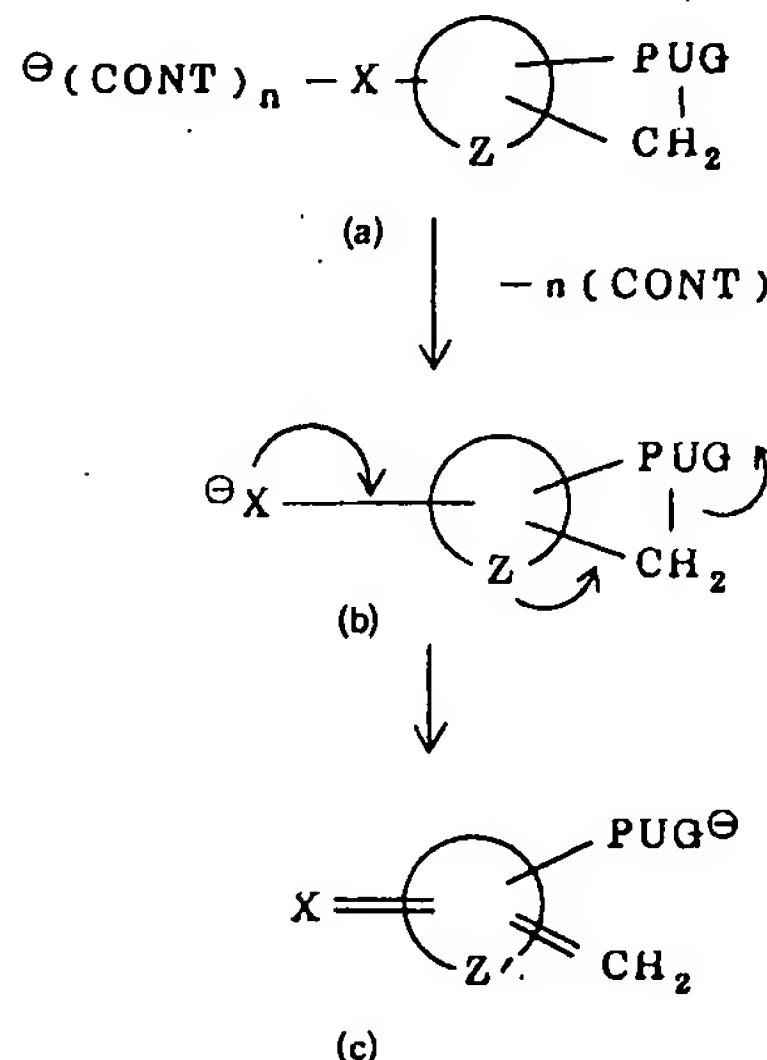
アリールスルホニル基、アリール基、5員もしくは6員のヘテロ環基（ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、イオウ原子より選ばれ例えばトリアゾリル基、イミダゾリル基、フタルイミド基、サクシンイミド基、フリル基、ピリジル基もしくはベンゾトリアゾリル基である）を表わし、これらは前記 $R_{10}$  のところで述べた置換基を有してもよい。

また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、または $R_{11}$  のいずれかの部分で、ビス体以上の多量体を形成してもよく、それらの基のいずれかの部分にエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合体もしくは他のモノマーとの共重合体であつてもよい。

#### （作用）

本発明の化合物が写真性能に優れている理由は以下のようである。一般式(1)で表わされる化合物は現像主薬酸化体との反応により下記に示す化合物(a)もしくは(b)を放出する。化合物(a)もしくは(b)は乳剤中を拡散するとともに下記のスキーム

に示す反応を経て写真作用を表わす化合物(c)に変化する。



式中、 $Z'$  は $Z$ より誘導される基である。その他は一般式(1)と同じ意味を表わす。

一般式(1)において $n=0$ のとき本発明の化合物より放出される化合物は(b)で表わされる。(b)

から(c)の反応では一つの結合が切断されるが分子が二分割されることではなく分子量の変化を伴なわない。このことは化合物(b)の拡散性を大きくするのに有利であると考えることができる。なぜなら公知の化合物（例えば英國特許第2,072,363号に記載のある化合物）ではタイミング基が写真性有用基を放出する型の化合物である。すなわち写真性有用基を保護した形でタイミング基は結合しその状態で乳剤中を拡散する。その過程でタイミング基と写真性有用基の結合が開裂し写真作用を示す化合物が放出される。このような公知の化合物ではタイミング基と写真性有用基とが結合した状態の分子量は大きくなるのが避け難かつた。すなわち分子量が大きくなり過ぎて乳剤中を拡散する程度が少ないと欠点があつた。

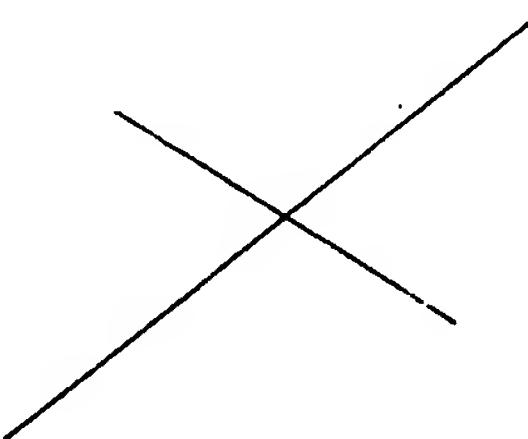
$n=0$ のとき本発明の化合物では現像主薬酸化体との反応により放出される化合物(b)は分子量の変化を伴なわず写真作用を現わす化合物に変化する。すなわち、化合物(b)は、環状構造により写真性有用基を保護しているため、特にタイミング基を独

立して結合することを要せず、その分、分子量を小さくできるので、乳剤中を拡散する速度が大きくなる。

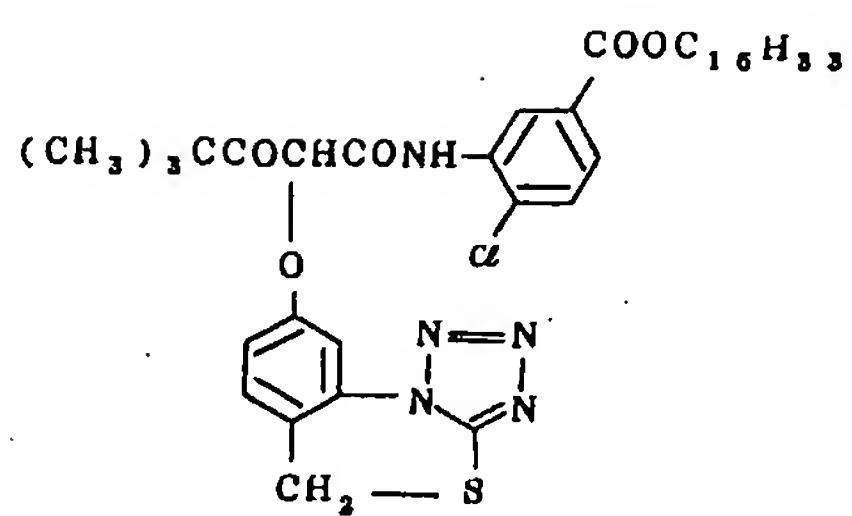
さらに  $n = 1$  のときも同じ理由である。すなわち前に述べた ( $n = 0$  のときに述べた) ことに加えて公知のタイミング基の効果を合わせることができるのである。

本発明の化合物は他のカプラーと併用して用いるのが好ましく、該カプラーに對して  $0.1\text{ mol}\%$  ~  $30\text{ mol}\%$ 、好ましくは  $1\text{~}20\text{ mol}\%$  で用いられる。

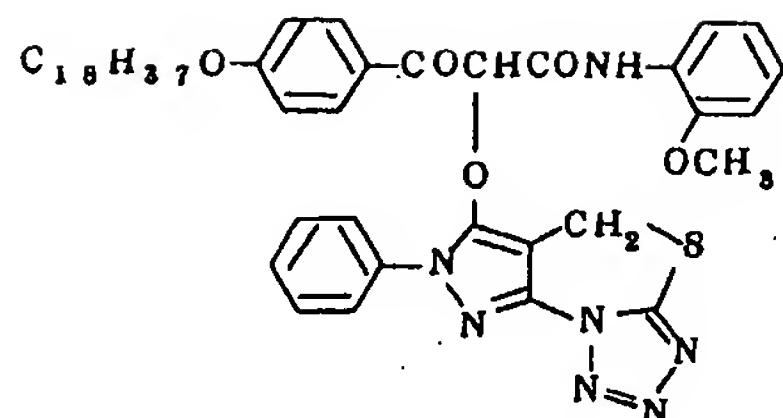
本発明に使用される化合物としては次のような化合物を例に挙げることができるが、これらに限定されるものではない。



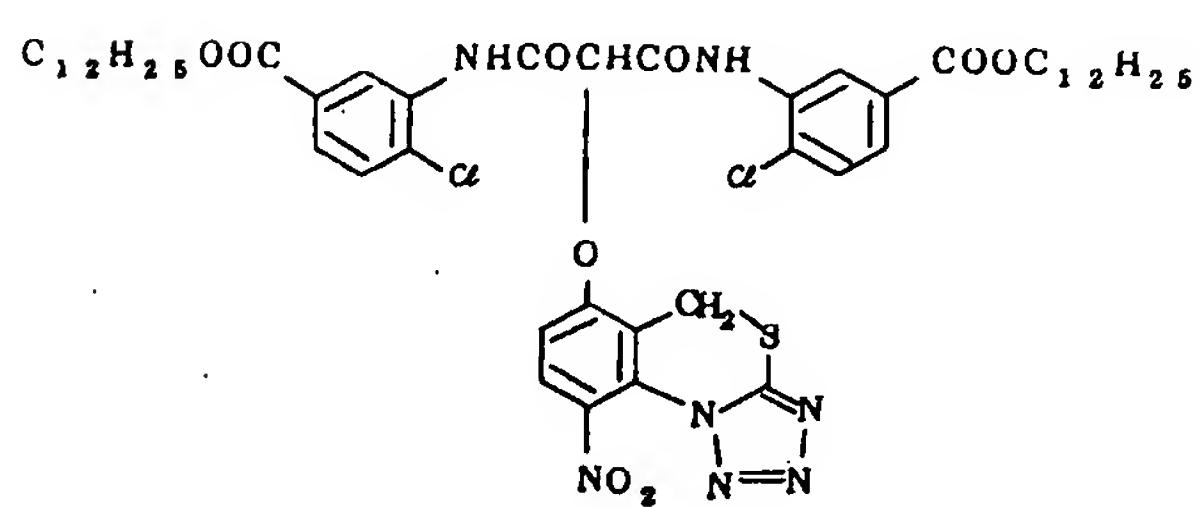
(1)



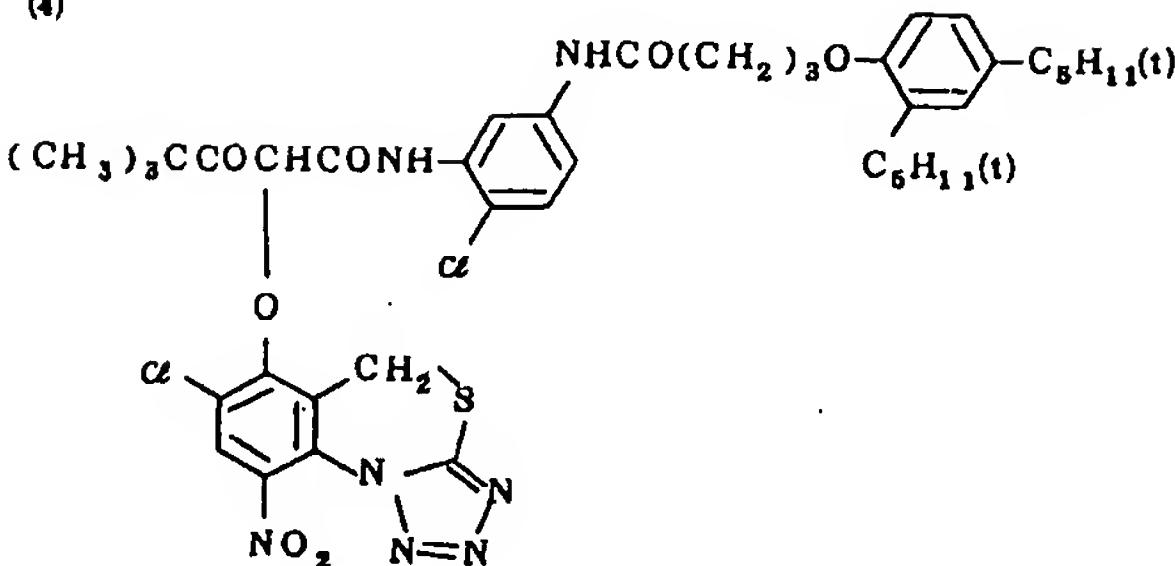
(3)



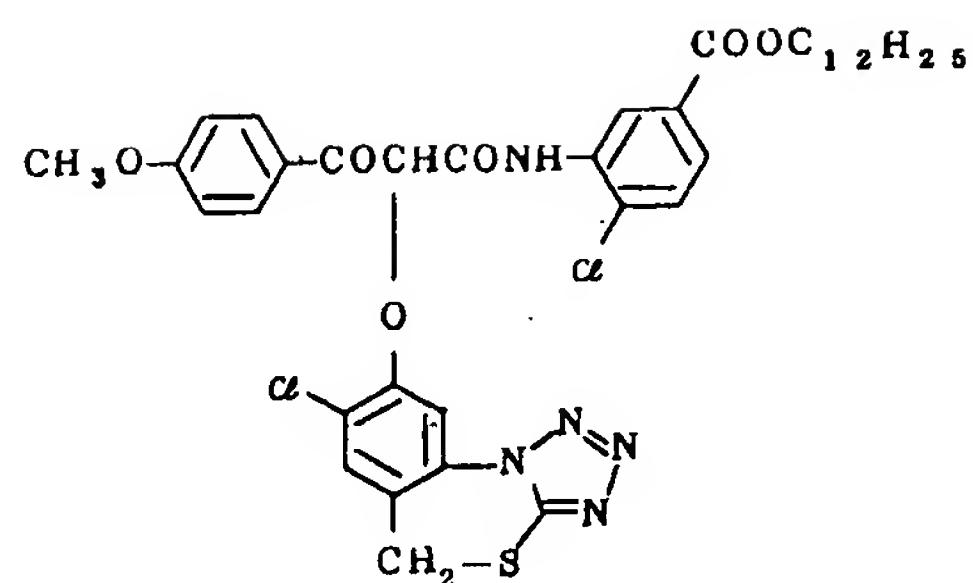
(2)



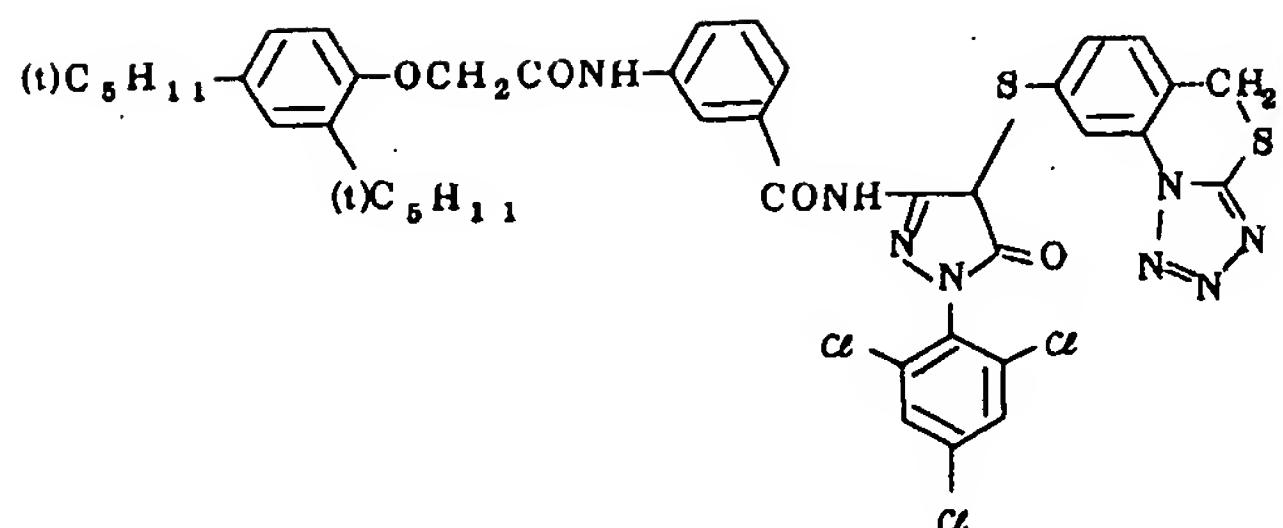
(4)



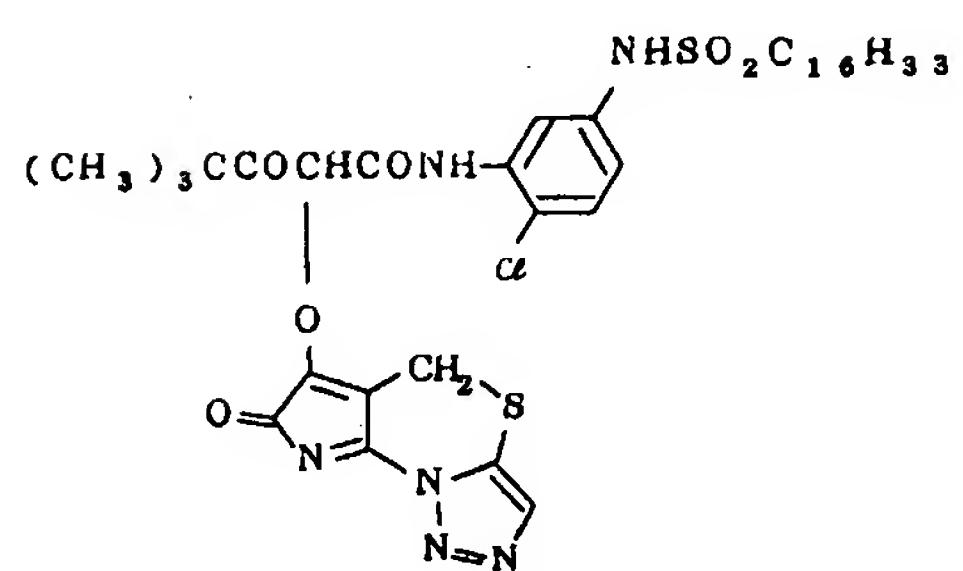
(6)



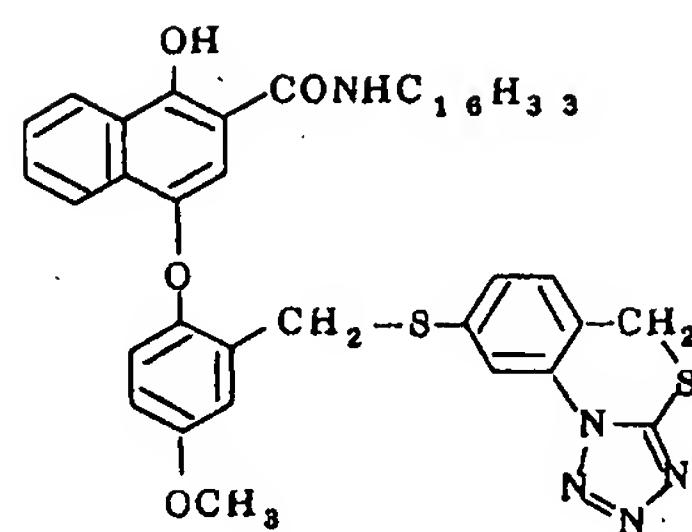
(7)



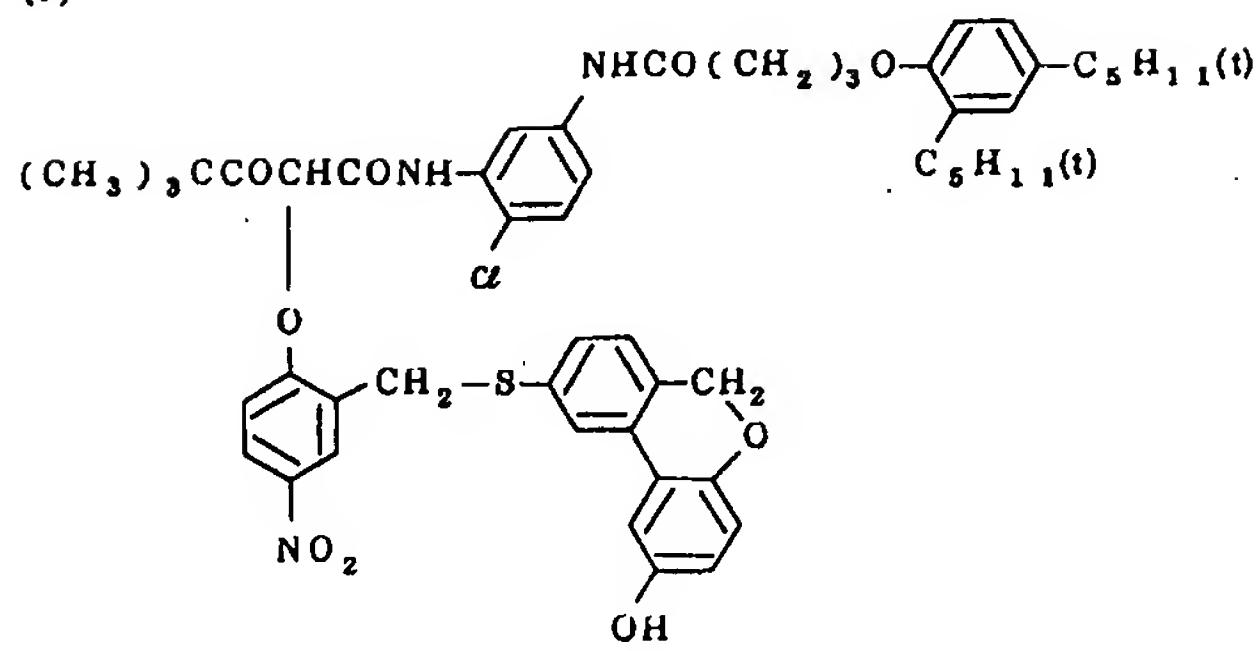
(8)



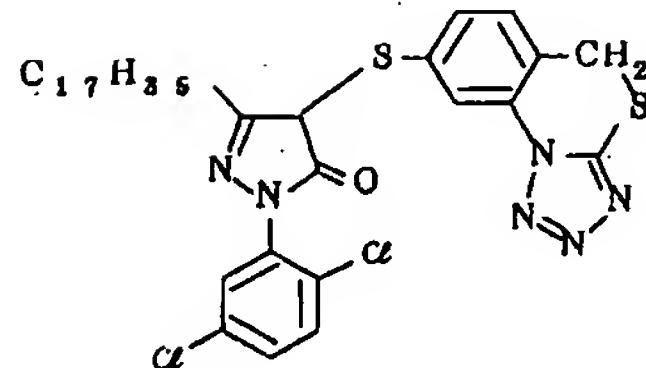
(9)



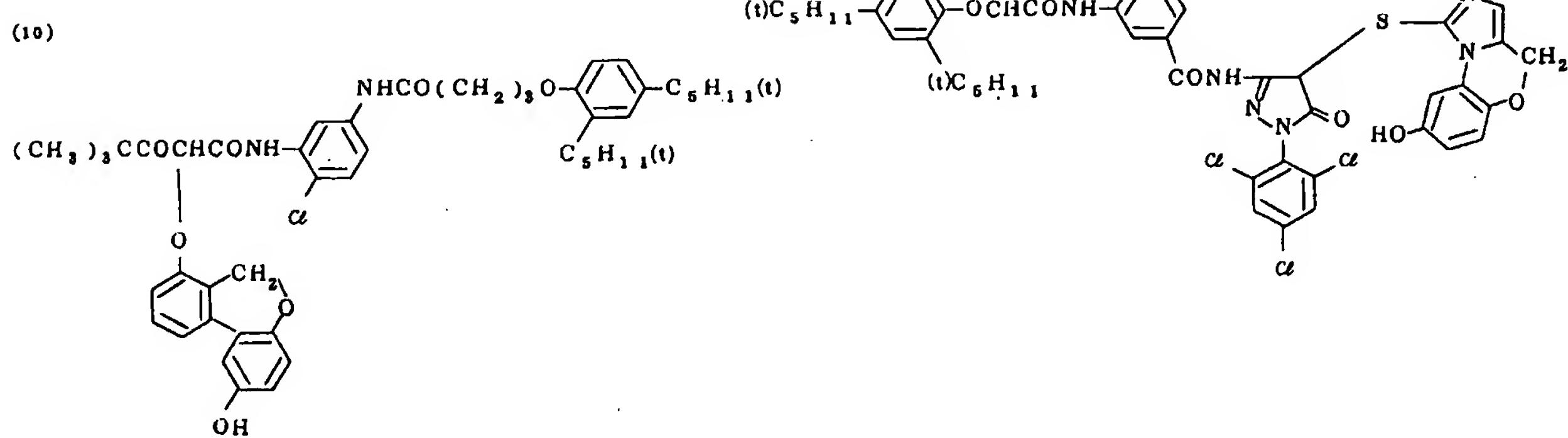
(10)



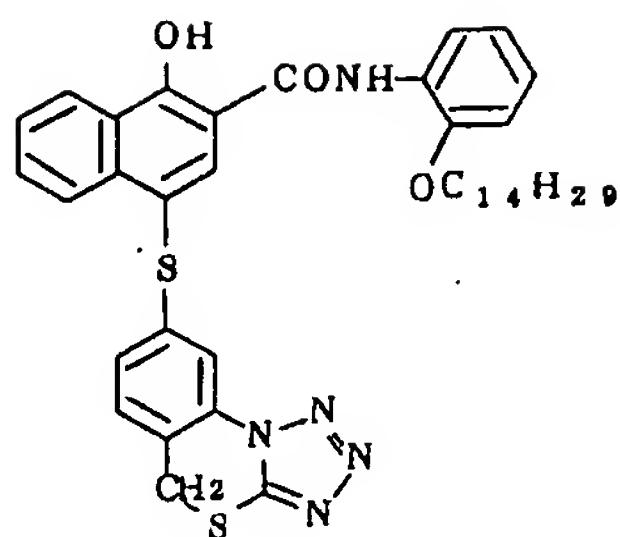
(11)



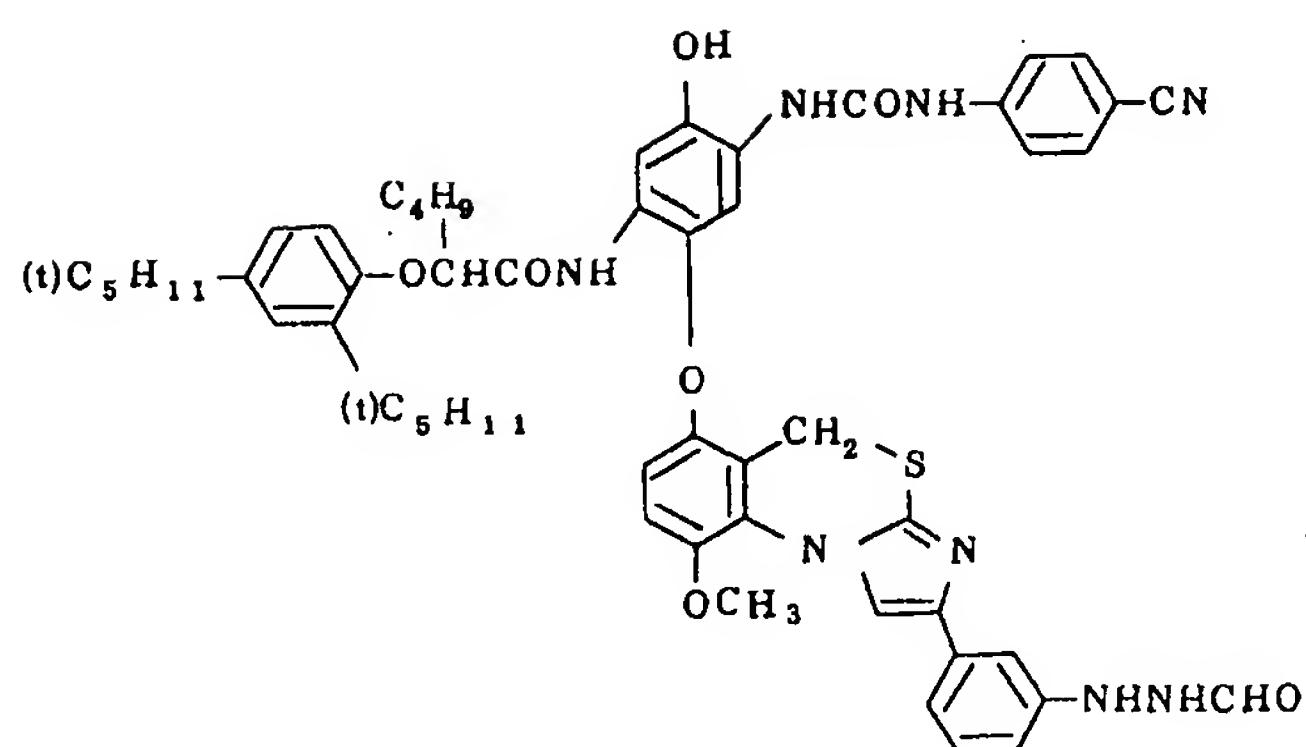
(12)



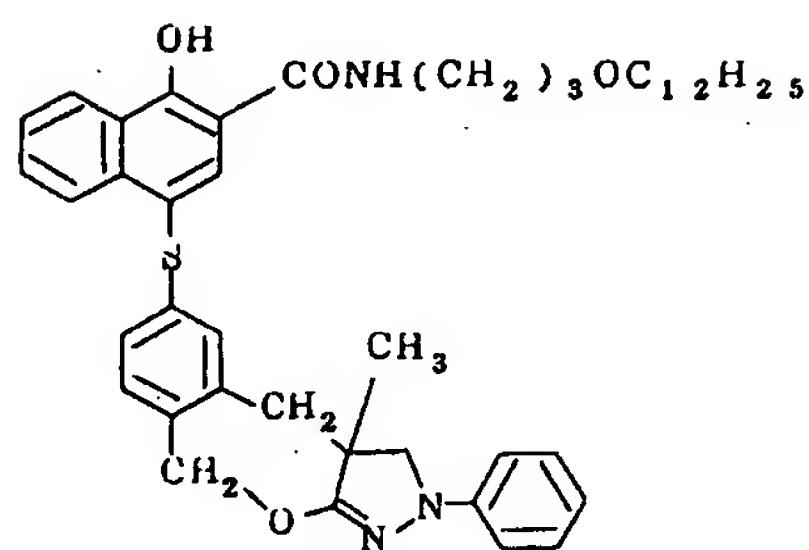
(13)



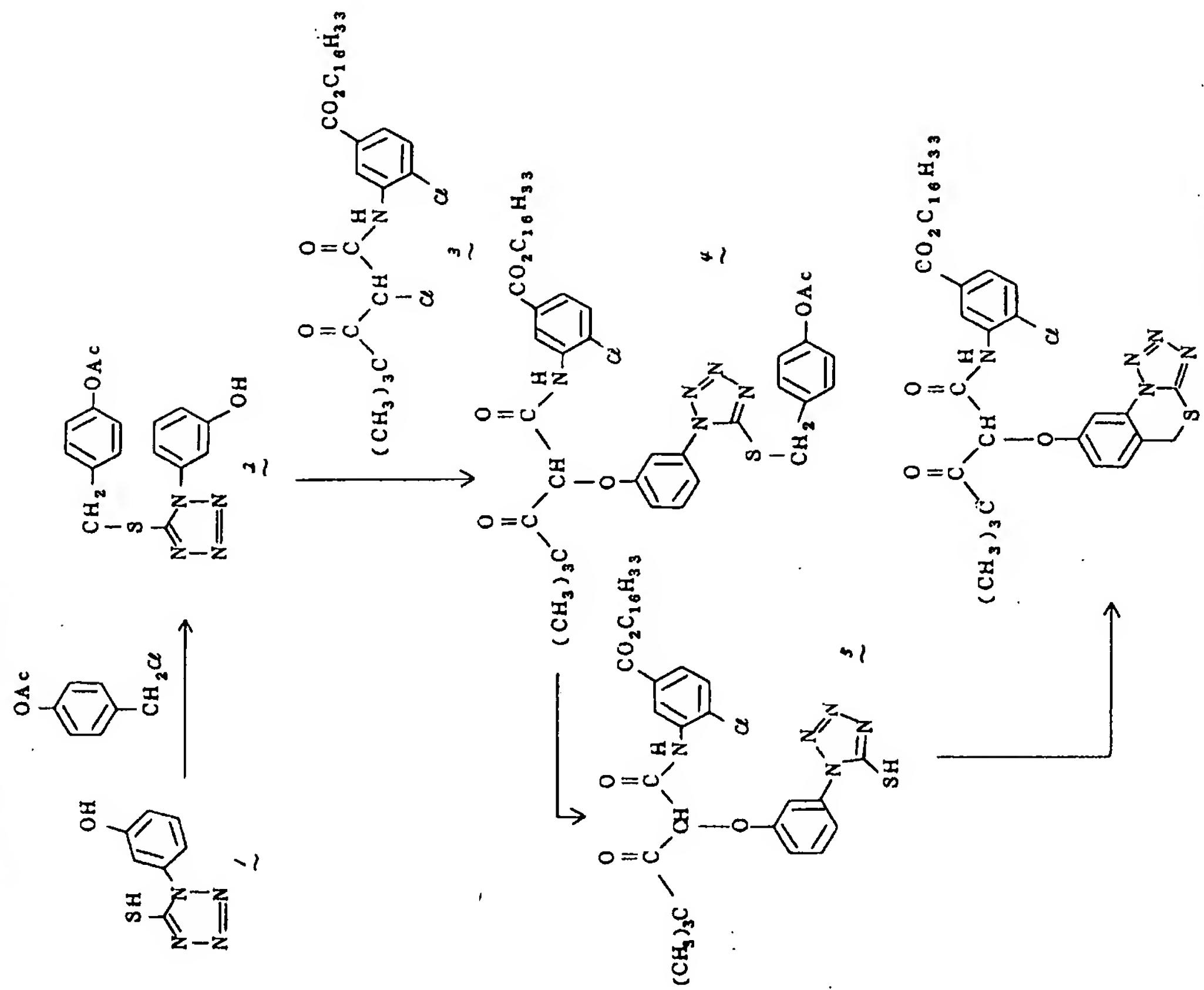
(15)



(14)



合成例(1) 例示化合物(1)の合成  
下記合成へ一歩Kより合成した。



例示化合物(1)

段階① 中間化合物 $\sim$ の合成

$\alpha$ -(m-ヒドロキシフェニル)メルカプトテトラゾールのナトリウム塩 $21.6\text{g}$ とローコルメチルフェニルアセテート(*Journal of Organic Chemistry* 43, 1198 (1978) 記載)  $18.4\text{g}$ を  $300\text{ml}$  のアセトンに懸濁して3時間還流した。無機塩を沪過後、沪液の溶媒を減圧留去し得られた残渣を  $3\%$  の重曹水にて洗いその後水洗した。固型物を乾燥すると化合物 $\sim$ が  $32.8\text{g}$  得られた。

段階② 中間化合物 $\sim$ の合成

化合物 $\sim 17.9$ と化合物 $\sim 32.8$ をアセトニトリル $250\text{ml}$ に溶解し、トリエチルアミン $8.8$ を滴下した。滴下後、反応混合物を1時間加熱還流し、反応混合物を水に注ぐと粗結晶が得られた。水洗、乾燥後、酢酸エチル/*n*-ヘキサンにて再結晶すると化合物 $\sim$ が  $34.8\text{g}$  白色結晶として得られた。

段階③ 中間化合物 $\sim$ の合成

化合物 $\sim 17.9$ をエタノール $60\text{ml}$ に溶解し、

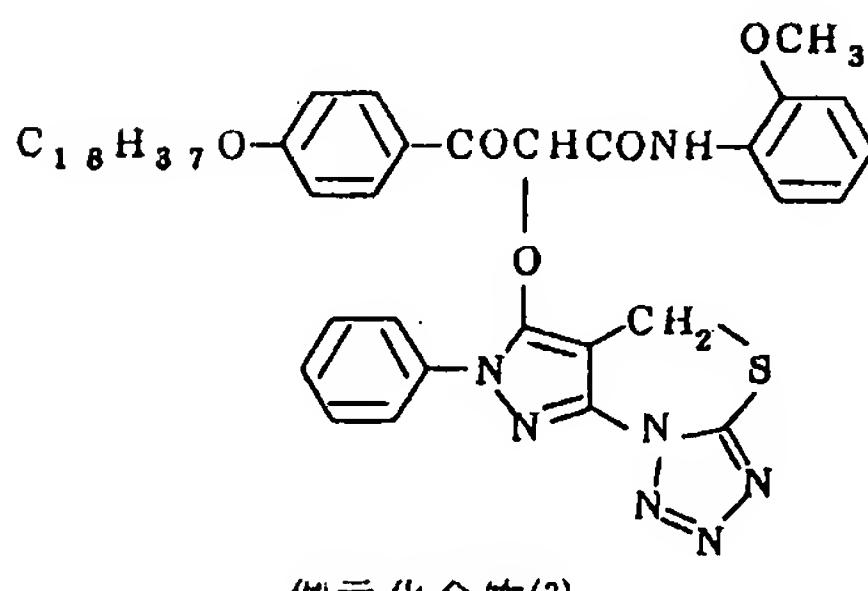
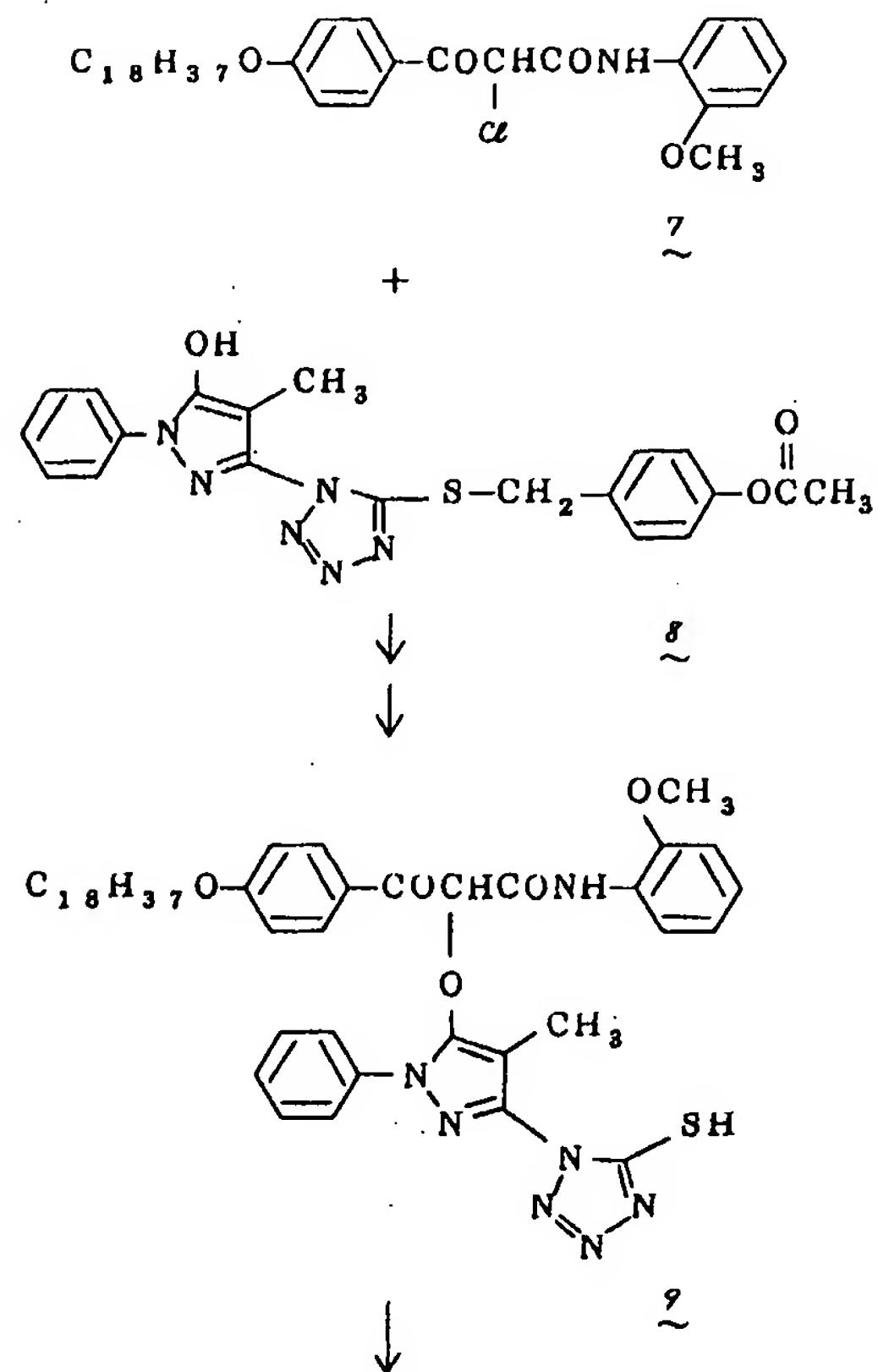
$5\%$  NaOH水 $60\text{ml}$ を加え室温下1時間攪拌した。エタノールを留去後水層を希塩酸により酸性にして酢酸エチルにてくりかえし抽出した。有機層を水洗し乾燥する。溶媒を留去後得られた油状物を酢エチル/*n*-ヘキサンにて結晶化すると化合物 $\sim$ が  $12.9\text{g}$  得られた。

## 段階④ 例示化合物(1)の合成

化合物 $\sim$ 、 $7.9$ を  $50\%$  含水エタノール $100\text{ml}$  に懸濁しそのうちにホルマリン $5\text{ml}$ を入れ室温下塩化水素ガスをゆつくり導入した。30分後液が透明になつたところで反応を中止し過剰の塩化水素ガスを留去した。エタノールを留去後、酢酸エチルにてくりかえし抽出し、得られた有機層を水洗乾燥後、溶媒を留去すると油状物が得られた。シリカゲルカラムクロマトグラフーによつてその油状物を精製すると例示化合物(1)が  $3.1\text{g}$  得られた。

## 合成例(2) 例示化合物(3)の合成

下記合成ルートにより合成した。



例示化合物(3)

段階① 中間化合物 $\sim$ の合成

化合物 $\sim$ 、 $50.9$ および化合物 $\sim 40.6\text{g}$ およびトリエチルアミン $1.7\text{g}$ をアセトニトリル $300\text{ml}$ に混合し2時間加熱(還流)した。室温にて戻し酢酸エチル $18\text{ml}$ を加え水洗浄した。酢酸エチルの層を分離し  $28\%$  アンモニア水 $1.2\text{ml}$ を加え1時間攪拌した。希塩酸で中和したのち水洗浄した。油層を硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を減圧で留去した。残渣を酢酸エチルとアセトニトリルとの混合溶媒を用いて結晶化することにより化合物 $\sim$ を  $38.2\text{g}$  得た。

## 段階② 例示化合物(3)の合成

段階①で得た化合物9、38、29をクロロホルム200mLに溶解した。この溶液にスルフリルクロライド7、39を滴下した。一昼夜室温で攪拌したのち溶媒を減圧で留去した。反応混合物をアセトニトリルと酢酸エチルとの混合溶媒を用いて結晶化することにより目的とする例示化合物(3)を13.9g得た。

本発明において本願の化合物および併用できるカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルfosfate、トリフェニルfosfate、ジオクチルブチルfosfate）、クエン酸エステル（例えばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（例えば安息香酸オクチル）、アルキルアミド（例えばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアゼレート）、トリメシン酸エ斯特ル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、ターエトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテー

ト等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルфон酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

本発明の感光材料の乳剤層や中間層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

用いることができる前記の親水性コロイドとしては、たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エ斯特ル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の单一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質がある。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層にはハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀及び塩化銀のいずれを用いてもよい。好ましいハロゲン化銀は1.5モル%以下の沃化銀を含む沃臭化銀である。特に好ましいのは2モル%から1.2モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は粒子直径、立方体粒子の場合は稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表わす。）は特に問わないが3μ以下が好ましい。

粒子サイズは狭くても広くてもいずれでもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八方体のような規則的な結晶体を有するものでもよく、また球状、板状などのような変則的な結晶体を持つもの、或いはこれらの結晶形の複合形でもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。

また粒子の直径がその厚みの5倍以上の超平板のハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上を占めるような乳剤を使用してもよい。

ハロゲン化銀粒子は内部と表面とが異なる相をもっていてもよい。また潜像が主として表面に形成されるような粒子でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子であってもよい。

本発明に用いられる写真乳剤はP. Glaskides著 *Chimie et Physique Photographique* (Paul Montel社刊、1967年)、G. F. Duffin著 *Photographic Emulsion Chemistry* (The Focal Press刊、1966年)、V. L. Zelikman et al著 *Making and Coating Photographic Emulsion* (The Focal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生

成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることができる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理熟成後に、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段としては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行うヌードル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー（例えばポリスチレンスルホン酸）、あるいはゼラチン誘導体（例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香

族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど）を利用した沈降法（フロキュレーション）を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。化学増感のためには、例えばH. Frieser編 *Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silber-halogenuiden* (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968) 675~734頁に記載の方法を用いることができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応しうる硫黄を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカブト化合物類、ローダニン類）を用いる硫黄増感法；還元性物質（例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を還元増感法；貴金属化合物（例えば、金錯塩のほかPt, Ir, Pdなどの周期律表Ⅷ族の金属の錯塩）を用いる貴

金属増感法などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカブトチアゾール類、メルカブトベンゾチアゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、メルカブトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカブトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール）など；メルカブトビリミジン類；メルカブトトリアジン類；たとえばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a,

7) テトラアザインデン類）、ベンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルfonyl酸、ベンゼンスルfonyl酸、ベンゼンスルfonyl酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帶電防止、スペリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良（例えば、現像促進、硬調化、増感）等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサボニン（ステロイド系）、アルキレンオキサイド誘導体（例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール／ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコーンのポリエチレン

オキサイド付加物類）、グリシドール誘導体（例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド）、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤；アルキルカルボン酸塩、アルキルスルフォン酸塩、アルキルベンゼンスルfonyl酸塩、アルキルナフタレンスルfonyl酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの

複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、たとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いる写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸度安定性の改良などの目的で、水不溶又は難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィ

ン、ステレンなどの単独もしくは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、ステレンスルホン酸等の組合せを单量体成分とするポリマーを用いることができる。

本発明を用いて作られる写真乳剤から成る層の写真処理には、例えばリサー・チディスクロージャー-176号第28~30頁に記載されているような公知の方法及び公知の処理液のいずれをも適用することができる。処理温度は通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。

定着液としては一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果の知られている有機硫黄化合物を使用することができる。定着液には硬調剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含む

アルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N、N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N- $\beta$ -メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他し、F. A. Mason著Photographic Processing Chemistry (Focal Press刊、1966年)のP226~229、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸

塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、1-フェニル-3-ビラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、ポリカルボン酸系キレート剤、酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。

例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄

(III)またはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパンノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マジガン酸塩；ニトロソフエノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属す

る色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレン核、ベンズインドレン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバ

ルビツール酸核などの5～6員異節環核を適用することができる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2, 933, 390号、同3, 635, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。本発明は、支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常、支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、及び青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。

これらの層の順序は必要に応じて任意に選べる。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

本発明を用いて作られた写真感光材料の同一もしくは他の写真乳剤層または非感光性層には前記の本願の化合物と共に、他の色素形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族1級アミン現像液（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリングによって発色しうる化合物を用いてもよい。例えばマゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、ピラゾロイミダゾールカプラー、ピラゾロピラゾールカプラー、ピラゾロトリアゾールカプラー、ピラゾロテトラゾールカプラー、シアノアセチルクマロンカプラー、閉鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエロー-カプラーとして、アシ

ルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にパラスト基とよばれる疏水基を有する非極性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなって現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆるDIRカプラー）であってもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であって、現像抑制剤を放出する無呈色DIRカップリング化合物を含んでもよい。DIRカプラー以外に現像にともなって現像抑制剤を放出する化合物を感光材料中に含んでもよい。

本発明のカプラー及び上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に

二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なった2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

本発明の写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩（クロムミョウバン、酢酸クロムなど）、アルデヒド類、（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど）、N-メチロール化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど）、ジオキサン誘導体（2, 3-ジヒドロキシジオキサンなど）、活性ビニル化合物（1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパンノールなど）、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロル-6-ヒドロキシ-s-トリアジンなど）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など）、などを単独または組み合わせて用いることができる。

本発明を用いて作られた感光材料において、親

水性コロイド層に 染料や紫外線吸収剤などが含有される場合に、それらは、カチオン性ポリマーなどによって媒染されてもよい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3, 314, 794号、同3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3, 705, 805号、同3, 707, 375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4, 045, 229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許3,

700, 455号に記載のもの）を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えばα-ナフトール系のシアソ色素形成カブラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

本発明を実施するに際して、下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明に用いる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、ハイドロキノン誘導体、没食子酸誘導体、p-アルコキシ

フェノール類、p-オキシフェノール誘導体及びビスフェノール類等がある。

## (実施例)

以下、実施例をもつて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

## 実施例-1

ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラーセンス材料試料を作製した。

## 第1層；ハレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

## 第2層；中間層

2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層

## 第3層；第1赤感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀；5モル%) . . . .

銀塗布量 1.68/m<sup>2</sup>

増感色素I . . . . 銀/モルに対して

$4.5 \times 10^{-4}$  モル

増感色素II . . . . 銀/モルに対して

$1.5 \times 10^{-4}$  モル

沃奥化銀乳剤(沃化銀；6モル%) . . . .

銀塗布量 1.58/m<sup>2</sup>

増感色素III . . . . 銀/モルに対して

$5 \times 10^{-4}$  モル

増感色素IV . . . . 銀/モルに対して

$2 \times 10^{-4}$  モル

カプラーEX-4・銀/モルに対して

0.05モル

カプラーEX-5・銀/モルに対して

0.008モル

カプラーEX-10・銀/モルに対して

0.0015モル

## 第7層；第2緑感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀；6モル%) . . . .

銀塗布量 1.38/m<sup>2</sup>

増感色素III . . . . 銀/モルに対して

$3 \times 10^{-4}$  モル

増感色素IV . . . . 銀/モルに対して

$1.2 \times 10^{-4}$  モル

カプラーEX-7・銀/モルに対して

カプラーEX-11・銀/モルに対して

カプラーEX-1・銀/モルに対して

0.03モル

カプラーEX-3・銀/モルに対して

0.003モル

## 第4層；第2赤感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀；10モル%) . . . .

銀塗布量 1.48/m<sup>2</sup>

増感色素I . . . . 銀/モルに対して

$3 \times 10^{-4}$  モル

増感色素II . . . . 銀/モルに対して

$1 \times 10^{-4}$  モル

カプラーEX-1・銀/モルに対して

0.002モル

カプラーEX-2・銀/モルに対して

0.02モル

カプラーEX-3・銀/モルに対して

0.0016モル

## 第5層；中間層

第2層と同じ

## 第6層；第1緑感乳剤層

0.017モル

カプラーEX-6・銀/モルに対して

0.003モル

## 第8層；イエローフィルター層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀と2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層

## 第9層；第1青感乳剤層

沃奥化銀乳剤(沃化銀；6モル%) . . . .

銀塗布量 0.78/m<sup>2</sup>

カプラーEX-8・銀/モルに対して

0.25モル

カプラーEX-9・銀/モルに対して

0.015モル

## 第10層；第2青感乳剤層

沃奥化銀(沃化銀；6モル%) . . . .

銀塗布量 0.68/m<sup>2</sup>

カプラーEX-8・銀/モルに対して

0.06モル

## 第11層；第1保護層

沃奥化銀(沃化銀 / モル%、平均粒径 0.07  
 $\mu$ ) . . . . 銀塗布量 0.59 / m<sup>2</sup>  
 紫外線吸収剤 UV-1 の乳化分散物を含むセラ  
 モン層

#### 第1/2層：第2保護層

ポリメチルメタノアクリレート粒子（直径約1.5 μ）を含むセラチン層を塗布。

各層には上記組成物の他に、セラチン硬化剤H-1や界面活性剤を添加した。以上の如くして作製した試料を試料101としな。

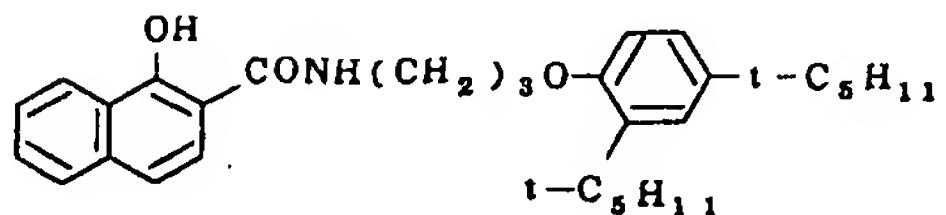
### 試料 / 93 ~ / 92 の作製

試料101の低感綠感性乳剤層のカプラーEX-10を表1のように変化させた以外試料101と同様にして作製した。

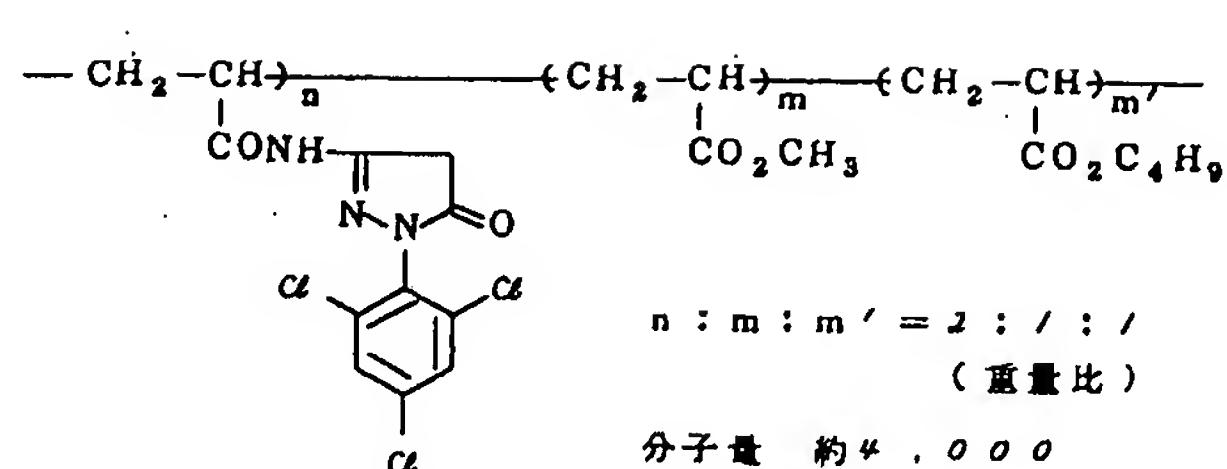
試料101～108の試料を白光でウェッジ露光をし、後述の処理をしたところほぼ同等の感度、階調のものが得られた。これらの試料の線感層の鮮鋭度を慣用のMTF値を用いて評価した。

使用した化合物の構造式は以下の通りである。

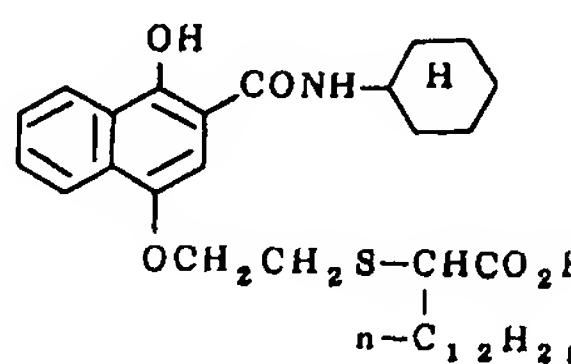
カプラー EX-1



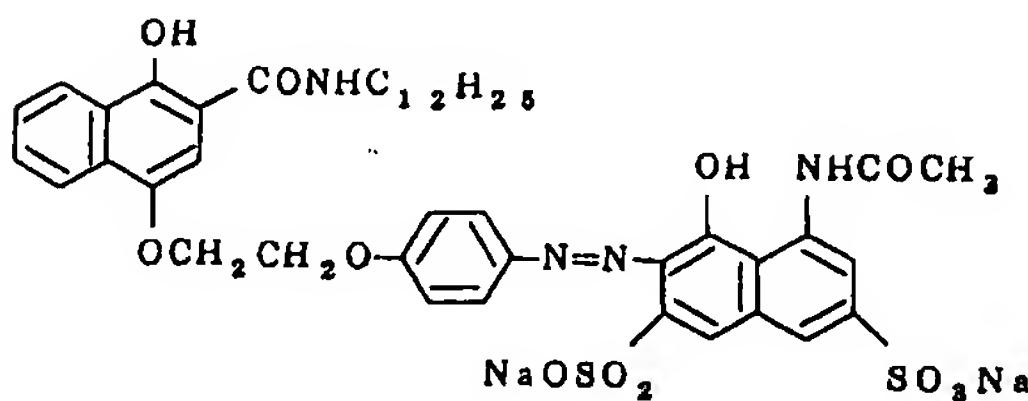
カブラー EX-4



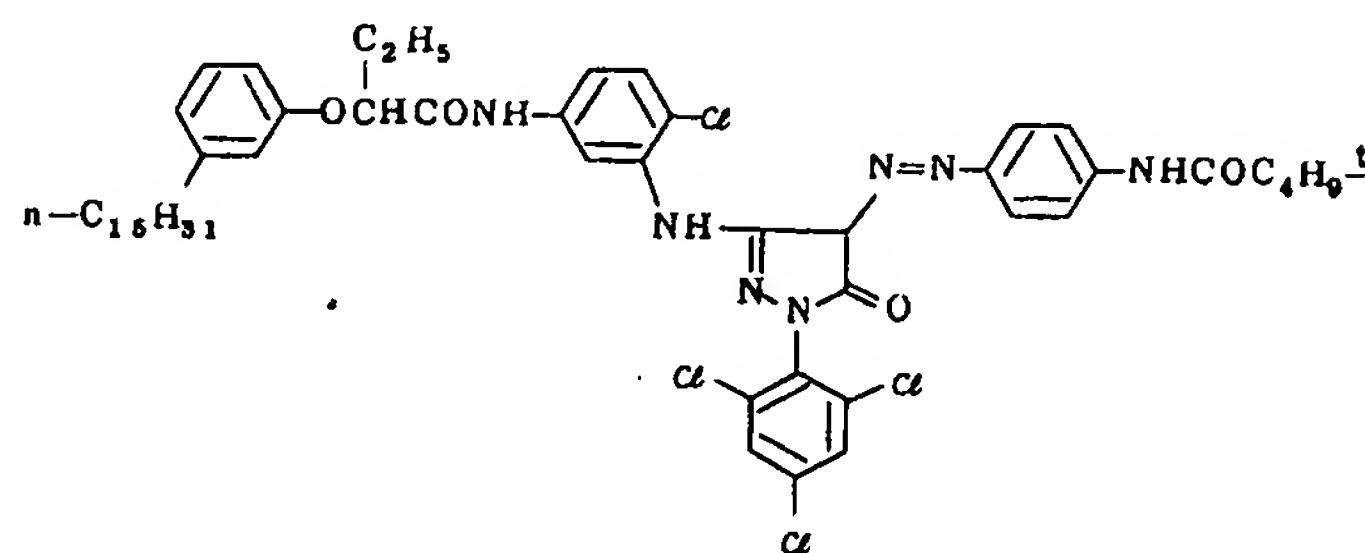
カブラー EX-2



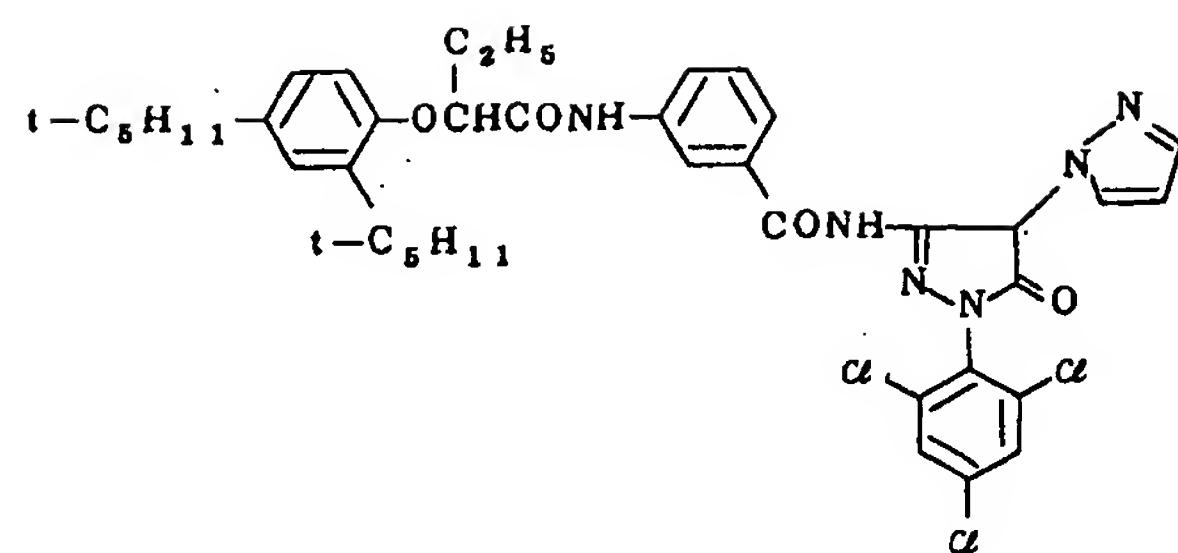
カブラー EX-3



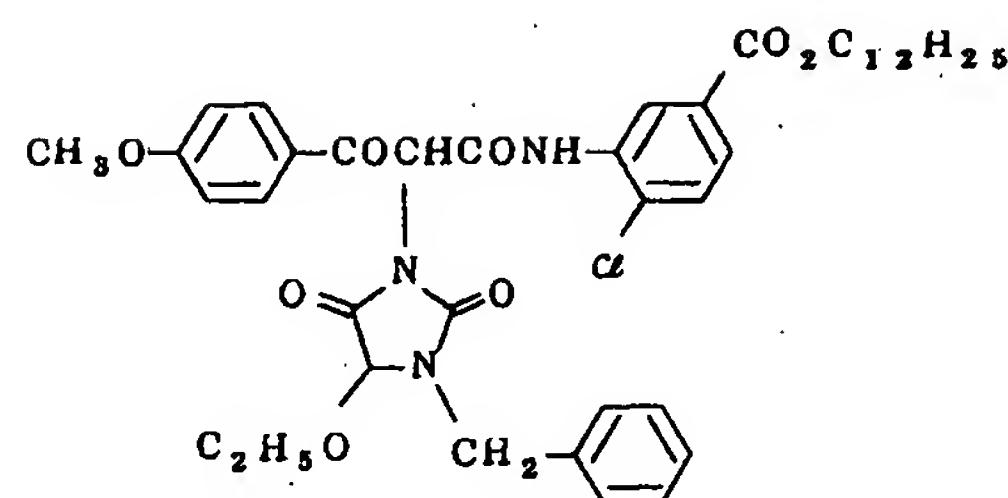
カブラー EX-5



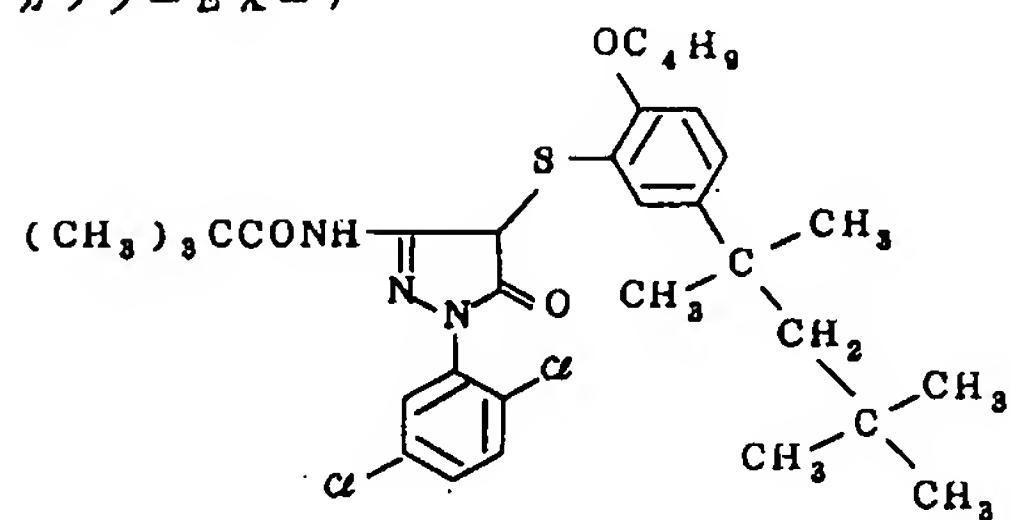
カブラ-E X-6



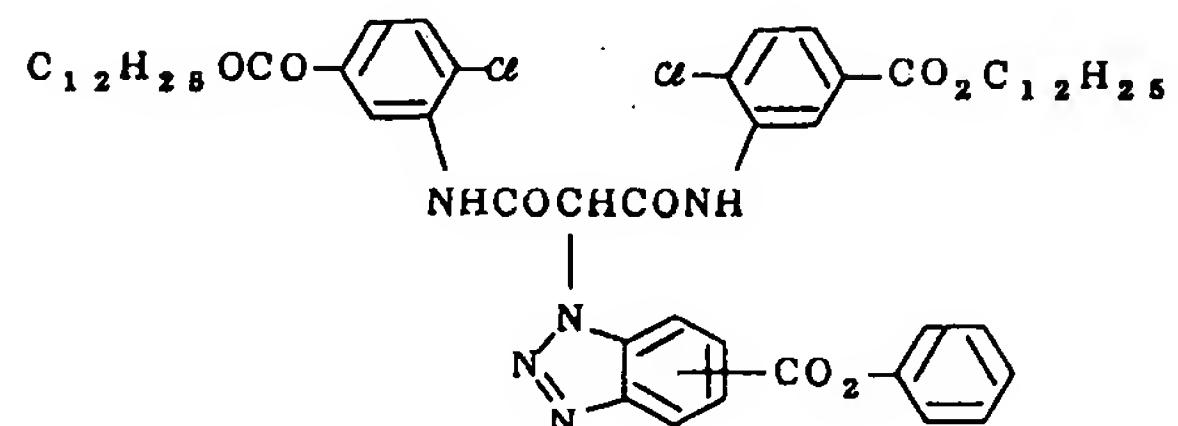
カブラ-E X-8



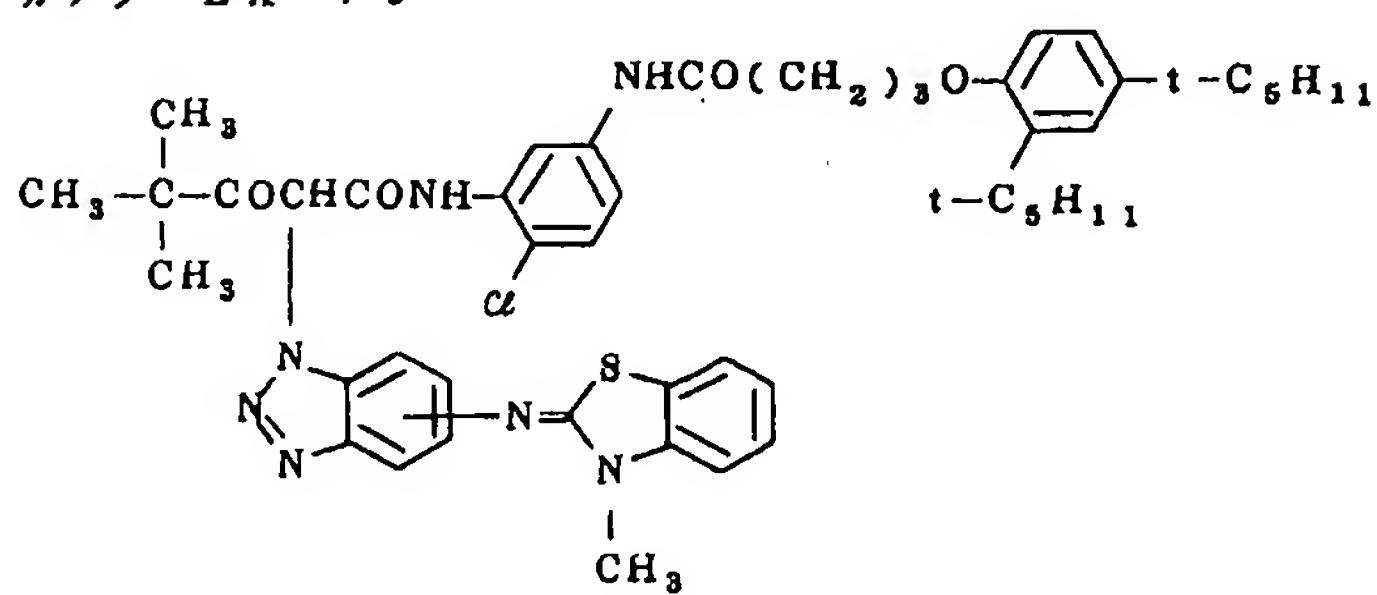
カブラ-E X-7



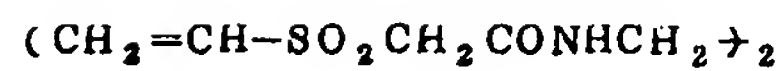
カブラ-E X-9



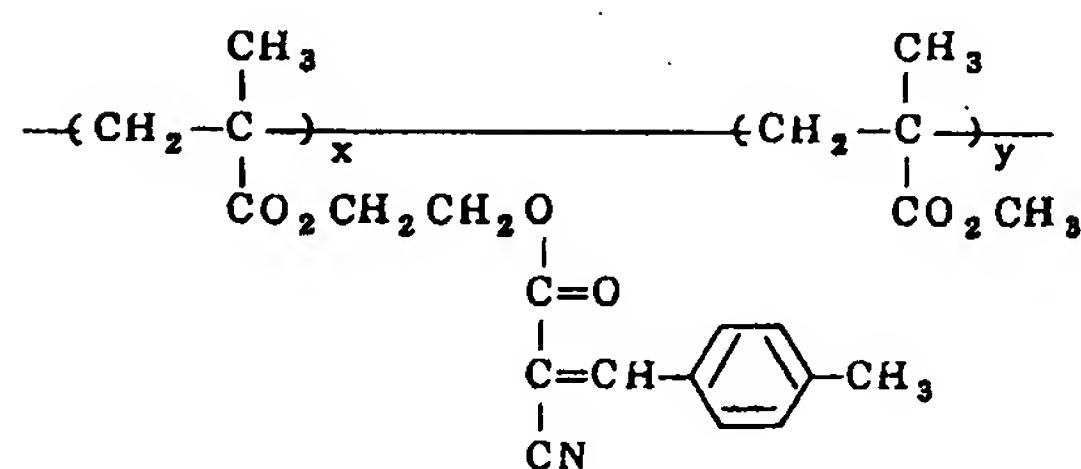
カブラ-E X-10



H-7



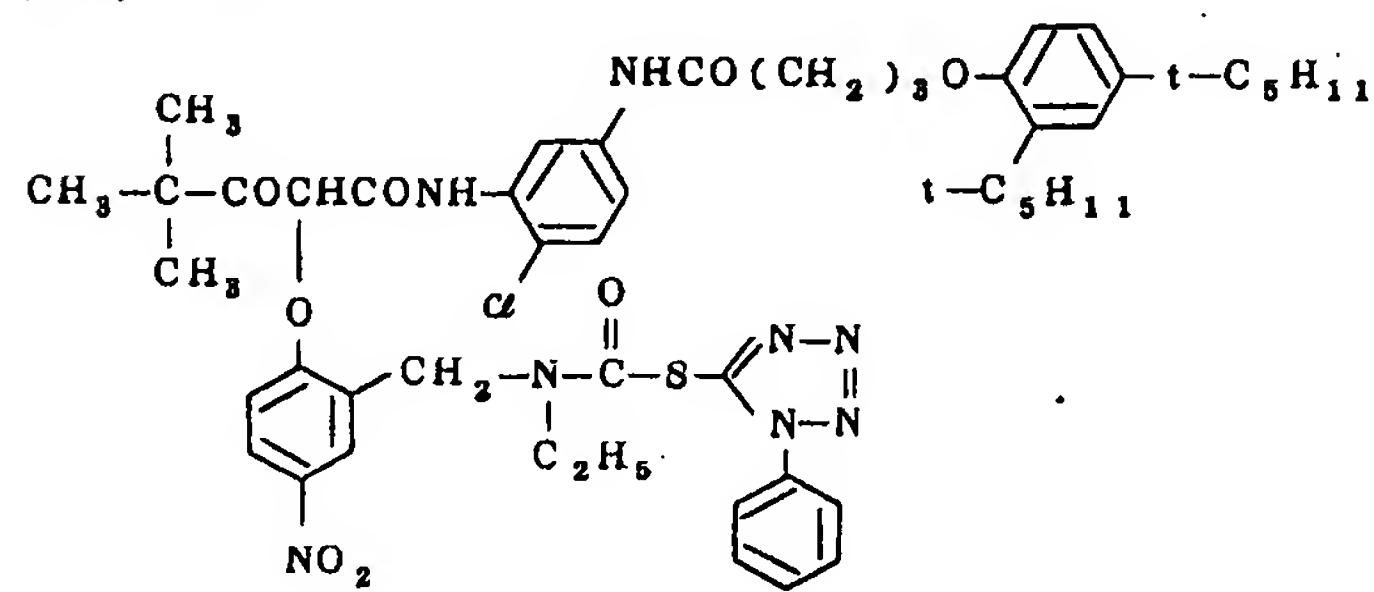
UV-7



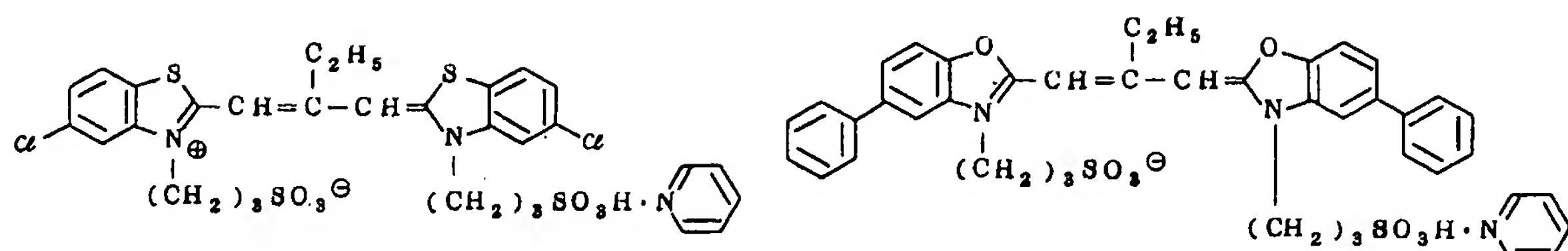
$$x : y = 7 / 3$$

(重量比)

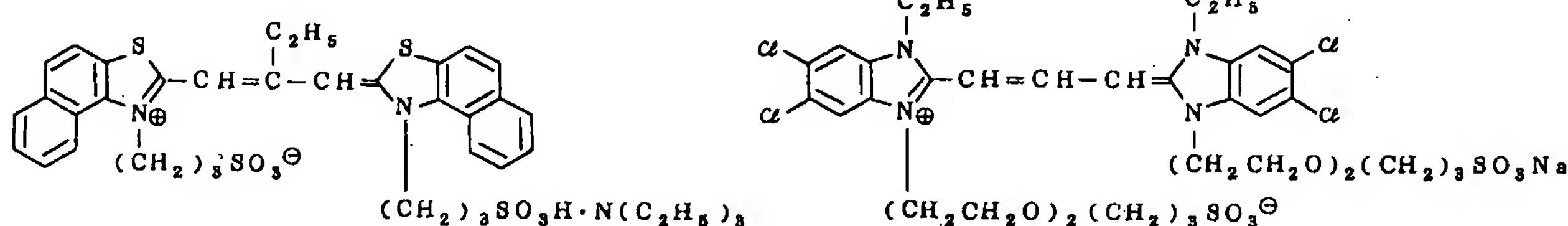
カブラ-E X-11



## 増感色素I



## 増感色素II



ここで用いる現像処理は下記の通りに38 °C

で行つた。

- 1 カラー現像 ····· 3分 / 5秒
- 2 漂 白 ····· 6分30秒
- 3 水 洗 ····· 3分 / 5秒
- 4 定 着 ····· 6分30秒
- 5 水 洗 ····· 3分 / 5秒
- 6 安 定 ····· 3分 / 5秒

各工程に用いた処理液組成は下記の通りである。

## カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.09
亜硫酸ナトリウム	4.09
炭酸ナトリウム	30.09
奥化カリ	1.49
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.49
4-(N-エチル-N-β-	
ヒドロキシエチルアミノ)	
-2-メチルアニリン硫酸	
塩	4.59

## 水を加えて

1 l

## 漂白液

奥化アンモニウム	160.09
アンモニア水(28%)	25.0cc
エチレンジアミン-四酢酸ナ	
トリウム鉄塩	130.09
氷酢酸	14.0cc
水を加えて	1 l

## 定着液

テトラポリリン酸ナトリウム	2.09
亜硫酸ナトリウム	4.09
チオ硫酸アンモニウム(70%)	175.0cc
重亜硫酸ナトリウム	4.69
水を加えて	1 l

## 安定液

ホルマリン	8.0cc
水を加えて	1 l

得られた試料について1mm当たり4本および40本の線感層のMTF値を測定した。結果を表一  
に示す。

試料名	第1線感性層に添加した化合物	添加量**	4本/mmのMTF値	40本/mmのMTF値	
			EX-10	EX-11	EX-12
101(比較例)	EX-10	1.0	1.0	0.5	0.40
102(比較例)	EX-11	2.0	2.0	0.6	0.41
103(本発明)	化合物(1)	2.0	2.0	1.2	0.49
104(〃)	"(2)	2.0	2.0	1.1	0.50
105(〃)	"(3)	2.5	2.5	1.0	0.45
106(〃)	"(4)	2.0	2.0	1.2	0.50
107(〃)	"(5)	2.5	2.5	1.2	0.51
108(〃)	"(6)	2.5	2.5	1.4	0.54
109(〃)	"(7)	2.0	2.0	1.2	0.48

\* 第1線感性層のカプラーEX-10の代りに添加する化合物を意味する。  
\*\* EX-10の添加量のモル数をとしたときのモル比で表示する。

表1

カプラーEX-10・銀/モルに対して  
1.5×10<sup>-4</sup>モル

カプラーEX-3・銀/モルに対して  
0.04モル

カプラーEX-10・銀/モルに対して  
0.003モル

トリクレジルfosfエート 0.59/m<sup>2</sup>  
ジブチルフタレート 0.29/m<sup>2</sup>

第4層；第1保護層  
沃奥化銀(沃化銀/モル%、平均粒径0.07  
μ) ···· 銀塗布量 0.59/m<sup>2</sup>  
紫外線吸収剤UV-1の乳化分散物を含むゼラ  
チン層

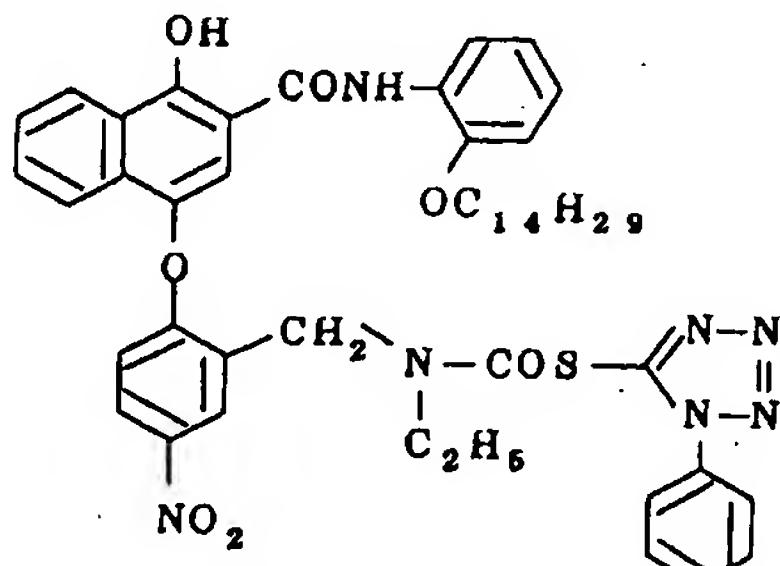
第5層；第2保護層  
ポリメチルメタクリレート粒子(直径約1.5  
μ)を含むゼラチン層を塗布。  
各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤H  
-1や界面活性剤を添加した。以上の如くして作  
製した試料を試料111とした。

## 試料112~119の作製

試料111で用いたEX-10の代りに用いる  
カプラーを表2のように変化させた以外試料11  
1と同様にして作製した。

## 試料を作るのに用いた化合物

EX-12



EX-12および本発明のカプラーを除く他の  
化合物は実施例1と同じものを使用した。

試料(111)~(119)を白色光でウエッ  
ジ露光をし、実施例1と同じ処理をしたところ性  
能同等の感度階調が得られた。これらの試料につ  
いて1mm当たり4本および40本のMTF値を測

定した。それらの結果を表2に示す。

表 2

試料名	使用したDIR カプラー	添 加 量	40本/mm ○MTF	40本/mm ○MTF
111(比較例)	EX-10	1.0	1.14	0.57
112(比較例)	EX-11	1.0	1.16	0.59
113(比較例)	EX-12	2.0	1.19	0.60
114(本発明)	化合物(1)	2.2	1.24	0.68
115(本発明)	" (2)	2.0	1.22	0.67
116(本発明)	" (8)	2.5	1.22	0.69
117(本発明)	" (13)	2.3	1.25	0.71
118(本発明)	" (14)	3.0	1.23	0.67
119(本発明)	" (15)	2.8	1.21	0.68

表2より、明らかにM T F 値が通常のDIRカプラー(EX-10、11およびEX-12)を使用したものより本願のカプラーを使用したものの方が高いことがわかる。

#### 実施例-3

実施例-1で用いたフィルムの保存性を試験するため試料(113)~(118)を室温3日あるいは45°C-80%3日保存ののち、白色光でウエッジ露光をし、下記処理を行いセンシトメトリーを行つた。その結果を表-3に示す。

ここで用いた処理は以下のとおり(40°Cで行つた)。

- 1 現 像 · · · · 10分
- 2 停 止 · · · · 1分
- 3 定 着 · · · · 5分
- 4 水 洗 · · · · 10分

各工程に用いた処理液組成は下記の通りである。

現像	亜硫酸ナトリウム	33g
	メトール	3g
	ハイドロキノン	3g

炭酸ソーダ(1水塩)	23g
臭化カリウム	1.7g
H <sub>2</sub> O	1g
停止	氷酢酸
	15cc
	1g
定着	テオ硫酸ナトリウム
	20g
	氷酢酸
	20ml
	H <sub>2</sub> O
	1g

試料名	使用DIRカプラーによる3日の試料の室温 3日の試料に対する相対感度(%)					
	ブランク	EX-1/2 (比較例)	EX-1/2 (本発明)	化合物(6) (本発明)	化合物(13) (本発明)	化合物(14) (本発明)
	98	75	98	95	95	95

表3

表3より、本発明のカプラーは保存時に加水分解などにより現像抑制剤を放出することなく感度の低下は見られない。

## (発明の効果)

本発明の化合物を用いた感光材料は、全重層系(実施例1)および単層系(実施例2)のいずれの場合においても、低周波部のMTF値が高く、従来のDIRカプラーを使用した感光材料よりはるかに鮮銳度が優れている。

また、本発明の化合物は、従来のDIRカプラーと異なり、経時による加水分解を受けても現像抑制剤を放出することができないので、感度低下がほとんどみられず(実施例3)感光材料の経時安定性を損なうことがない。

したがつて、本発明によるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、鮮銳度等の写真性に優れ、かつ経時安定性も極めて良好である。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

## 手 続 補 正 書

## 4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄

## 5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の欄の記載を別紙のように補正する。

特許庁長官 殿

昭和59年11月12日

1. 事件の表示 昭和59年特願第90437号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名称(520)富士写真フィルム株式会社  
代表者 大西實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話(406)2537

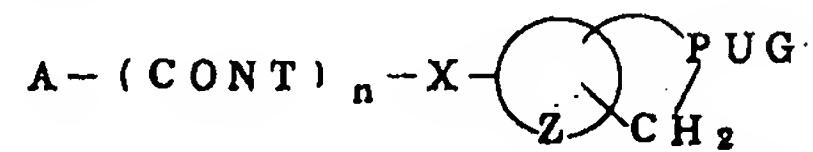
59.11.13  
特許

別紙

## 「特許請求の範囲

下記一般式で表わされる化合物を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式



式中、Aは現像主葉酸化体と反応した後、Aを除く基を放出する有機残基を表わし、CONTは、Aより開裂した後X以下の基を放出することができる基を表わし、Xは酸素原子またはイオウ原子を表わし、Zは不飽和の4員環ないし7員環を形成する原子団を表わし、PUGはヘテロ原子（酸素原子、イオウ原子もしくは窒素原子から選ばれる）を含みそのヘテロ原子を介してメチレンと結合し、その結合が開裂した時写真作用の現われる原子団を表わし、nは0または1を表わす。」